



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE**

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

**TESTOVÁNÍ A HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ  
KERAMICKÝCH JADER PRO TECHNOLOGII  
VYTAVITELNÉHO MODELU**

TESTING AND EVALUATION OF CERAMIC CORE PROPERTIES FOR INVESTMENT CASTING  
TECHNOLOGY

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. David Tírala

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Václav Kaňa, Ph.D.

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie  
Student: **Bc. David Tírala**  
Studijní program: Strojní inženýrství  
Studijní obor: Slévárenská technologie  
Vedoucí práce: **Ing. Václav Kaňa, Ph.D.**  
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Testování a hodnocení vlastností keramických jader pro technologii vytavitelného modelu**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Špičkou vyráběných odlitek v technologii vytavitelného modelu jsou odlitky využívající keramická nebo jiná jádra pro výrobu tvarově komplikovaných dutin. Použití keramických jader však s sebou nese řadu problémů spojených s použitým materiálem jádra, jeho mechanickými vlastnostmi a následnou interakcí s odlévanou slitinou.

#### **Cíle diplomové práce:**

- provést literární rešerši týkající se současného stavu použití keramických jader v oblasti technologie vytavitelného modelu,
- navrhnout zkoušky a zkušební tělesa pro testování keramických jader pro několik keramických materiálů,
- provést experimentální měření vybraných vlastností keramických jader, – vyhodnotit, porovnat a učinit závěry z jednotlivých měření a experimentů.

#### **Seznam doporučené literatury:**

BEELEY, P.R. Investment Casting. London: The Institute of Materials, 1995. ISBN 09-017-1666-9.

DOŠKÁŘ, J., J. GABRIEL, M. HOUŠŤ a M. PAVELKA. Výroba přesných odlitek. 1. vyd. Praha: SNTL, 1976, 315 s. DT 621.746.

SINGH, N.P., J.N. NEUBAUER. What Every Commercial, Aerospace, IGT Investment Caster Needs to Know about Ceramic Cores. Incast. 2003, vol. 26, no. 4, pp. 18 - 21. ISSN 1045-5779.

RILEY, M. Towards inert cores for investment casting [online]. Birmingham, 2011. University of Birmingham. Dostupné z: <http://etheses.bham.ac.uk/1503/>.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.    doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

ředitel ústavu

děkan fakulty

## ABSTRAKT

Produkce špičkových odlitků pro využití v energetickém, leteckém a lékařském průmyslu metodou lití na vytavitelný model s aplikací keramických jader skýtá mnoho metalurgických i technologických problémů. Na keramická jádra aplikovaná v této technologii je kladeno mnoho požadavků ve smyslu jejich inertnosti vůči odlévané slitině a zároveň jejich konečné odstranitelnosti z dutiny odlitku takovým způsobem, aby nedošlo k jeho poškození. Obou těchto předpokladů lze nejlépe docílit nanesením tenké vrstvy inertní oxidické keramiky na povrch keramického jádra z oxidické keramiky, jež lze chemicky odstranit – vyluhovat.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Keramické jádro, povlakování keramických jader, metoda lití na vytavitelný model, povlak na bázi oxidu yttritého

## ABSTRACT

Production of top quality castings for applications in energy, aerospace and medical industries by the addition of ceramic cores to investment casting presents many metallurgical and technological problems. Ceramic cores applied in investment casting are subjects to many requirements in terms of their inertness to the casted alloy and at the same time to their final removal from the casting cavity in such a way that does not damage the casting. Both of these assumptions can be achieved by applying a thin layer of inert oxide ceramic coating to the surface of a ceramic core, made out of a chemically removable – leachable oxide ceramic.

## KEYWORDS

Ceramic core, surface coating ceramic cores, investment casting, yttrium oxide based coating



## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

TIRALA, David. *Testování a hodnocení vlastností keramických jader pro technologii vytavitelného modelu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132389>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Václav Kaňa.

## ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Václava Kani, Ph.D. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 21. května 2021

.....

Bc. David Tirala

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Václavu Kaňovi, Ph. D. za nesčetné odborné rady a připomínky při vypracování této diplomové práce. Dále chci poděkovat celému Odboru Slévárenství za cenné vědomosti zde získané v průběhu studia. Rovněž chci poděkovat své rodině za podporu při studiu. Mé díky patří především rodině, která mě po celou dobu studia bezpodmínečně podporovala.

## OBSAH

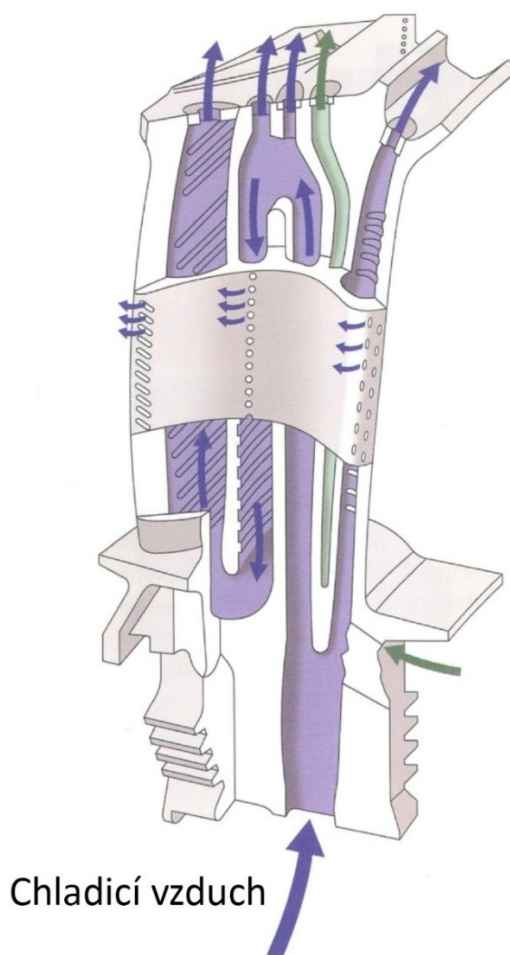
Úvod .....	11
1 Teoretická část práce .....	13
1.1 Keramická jádra a požadavky na jejich vlastnosti .....	13
1.1.1 Rozměrová přesnost keramického jádra .....	14
1.1.2 Zastříknutí keramického jádra voskem .....	14
1.1.3 Vytavení vosku a vyžhání skořepiny .....	15
1.1.4 Odlití skořepiny .....	15
1.1.4.1 Reakce složek taveniny s oxidickými keramikami .....	16
1.1.4.2 Smáčivost keramických jader taveninou .....	17
1.1.5 Odstranění jader z dutiny odlitku .....	19
1.2 Testování vlastností keramických jader .....	20
1.2.1 Měření pevnosti v ohybu .....	20
1.2.2 Měření modulu pružnosti .....	21
1.2.3 Měření tepelné vodivosti .....	21
1.2.4 Měření teplotní roztažnosti .....	22
1.2.5 Měření creepové deformace .....	22
1.2.6 Stanovení porezity a nasákavosti .....	23
1.2.7 Stanovení smrštění .....	24
1.2.8 Stanovení míry odstranitelnosti jader .....	24
1.2.9 Měření smáčivosti .....	24
1.3 Výroba keramických jader .....	25
1.3.1 Keramické materiály .....	25
1.3.1.1 Křemenné sklo $\text{SiO}_2$ .....	26
1.3.1.2 Oxid hlinitý $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	27
1.3.1.3 Zirkon $\text{ZrSiO}_4$ a zirkonia $\text{ZrO}_2$ .....	28
1.3.1.4 Oxid vápenatý $\text{CaO}$ .....	29
1.3.1.5 Oxid yttritý $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	29
1.3.1.6 Karbid křemíku $\text{SiC}$ .....	30
1.3.2 Pojiva .....	30

1.3.2.1	Vosky .....	30
1.3.2.2	Termopolastická pojiva .....	31
1.3.2.3	Reaktoplasty .....	31
1.3.2.4	Anorganické soli .....	31
1.3.3	příprava keramické suspenze .....	31
1.3.4	Tvarování keramického jádra.....	32
1.3.4.1	Suché metody.....	32
1.3.4.2	Mokré metody.....	33
1.3.4.3	Tvarování bez forem.....	33
1.3.4.4	Plastické tvarování .....	35
1.3.5	Vytvrzování keramických jader .....	37
1.3.5.1	Odstraňování pojiva ze syrových keramických jader .....	37
1.3.5.2	Vypalování keramických jader .....	38
1.4	Úprava hotových jader .....	39
1.4.1	Obrábění keramických jader .....	39
1.4.2	Impregnace keramických jader .....	40
1.4.3	Povlakování keramických jader.....	41
1.4.3.1	Oxid yttritý $Y_2O_3$ .....	42
1.4.3.2	Metody nanášení povlaků na povrch keramických jader .....	43
2	Praktická část práce .....	48
2.1	Měření smáčivosti keramického materiálu vybranými slitinami .....	48
2.1.1	Použité materiály .....	48
2.1.2	Měření kontaktních úhlů .....	50
2.1.3	Výsledky měření.....	53
2.2	Analýza interakcí na rozhraní dvojice Ni-5Al-0,1C / MP04 .....	54
2.2.1	Průběh experimentu a výsledky .....	54
2.3	Analýza vybraných povlaků na vzorcích oxidické keramiky .....	59
2.3.1	Povlak na bázi $Dy_2Zr_2O_7$ .....	60
2.3.2	Povlak na bázi $Y_2O_3$ - APS .....	64
2.3.3	Povlak zhotoven namáčením vzorku v nátěru $Y_2O_3$ .....	66
2.3.4	Povlak zhotoven nasprejováním aerosolovým rozprašovačem $Y_2O_3$ .....	69
2.3.4.1	Vzorek s těžším povlakem .....	69

2.3.4.2	Vzorek s lehčím povlakem .....	72
2.3.5	Výsledky a diskuze .....	76
	Závěr.....	78
	Použité informační zdroje .....	79
	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	85
	Seznam obrázků .....	86
	Seznam tabulek.....	89

## ÚVOD

Technologie výroby odlitků na vytavitelný model s aplikací keramických jader je výrobní metoda, která se s výhodou využívá k výrobě takových odlitků s vnitřní dutinou, u kterých je požadovaná vysoká tvarová přesnost v odlitém stavu. Výrobně nejobtížnější jsou v tomto slévárenském odvětví odlitky pro letecký, energetický a kosmický průmysl, konkrétně turbínové lopatky. Přirozeně jsou na účinnosti proudových motorů kladeny stále vyšší požadavky ve smyslu snižování spotřeby paliva a zvyšování výkonu. Splnění tohoto nároku s sebou přináší nutnost zvyšovat pracovní teplotu uvnitř spalovací komory motoru. Ke zvýšení teplot, za kterých turbínové lopatky mohou pracovat, se přistupuje jednak zlepšováním vlastností jejich materiálu a zároveň jejich konstrukcí, kdy se navrhují spletné a tvarově mnohdy velice komplexní dutiny chladících kanálků uvnitř turbínových lopatek. Z ekonomických a praktických důvodů se výroba takto interně a externě chlazených turbínových lopatek provádí výhradně technologií výroby odlitků na vytavitelný model s keramickými jádry, tvořícími vnitřní dutiny chladících kanálků.



Obr. 1: Komplex chladících kanálků znázorněný v průřezu turbínové lopatky [1]

Výroba keramických jader tvořící tyto dutiny je poměrně složitý proces a nároky na jejich vlastnosti jsou vysoké. Volba keramického materiálu jádra a jeho následného rozpouštědla jsou omezeny skutečností, že při odstraňování jádra z dutiny odlitku není povoleno jakékoliv poškození vlivem reakce rozpouštědla s kovovým materiálem. To je podstatným omezením, neboť většina žáruvzdorných keramik je rozpustná pouze v silných rozpouštědlech, která by poškodila základový kov odlitku. Kromě toho musí být keramické jádro vyrobitelné v komplexních tvarech a přesných tolerancích spolu s perfektní texturou povrchu, aby poskytlo maximálně kvalitní podmínky výroby jako negativ chladících kanálků turbínových lopatek. Pochopitelně je žádoucí k produkci keramických jader volit takovou technologii, která bude časově a ekonomicky nejvýhodnější. Keramická jádra musejí mít dostatečnou pevnost při pokojové teplotě, aby odolávala tlaku během zastřikování voskem. Zároveň je u nich požadována také vysoká pevnost při zvýšené teplotě, aby vydržela napětí vzniklé turbulentním prouděním roztaveného kovu. Obdobně je nutné, aby si jádra při vystavení dlouhodobě vysokým teplotám zachovávala rozměrovou stabilitu a inertnost vůči reaktivním prvkům superslitin. Je zřejmé, že pro uspokojivé dosažení všech těchto požadavků je zapotřebí mnoha kompromisů ve výrobním procesu keramických jader.

Vzhledem k požadavku odstranění keramických jader z dutin turbínových lopatek, kupříkladu vyluhováním, se běžně volí jako keramický materiál jader  $\text{SiO}_2$ . Problematické nicméně je, že tyto oxidy jsou termodynamicky nestabilní při kontaktu se superslitinami obsahující velké množství reaktivních prvků, které s těmito oxidy reagují. Tyto reakce několika způsoby zapříčiňují vady na povrchu odlitku a proto je důležité, aby byla reaktivnost keramického materiálu jádra minimální. Do jisté míry lze těmito reakcím předcházet přidávkou inertnějších žáruvzdorných oxidických keramik jako jsou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  nebo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Jejich aplikace je nicméně omezená kvůli vyšším cenám těchto keramických materiálů a zejména kvůli skutečnosti, že s rostoucím obsahem těchto příměsí klesá vyluhovatelnost keramických jader z dutin odlitků a proto by jejich obsah neměl převyšovat 30 %. [2] Jako hlavní přístup prevence reakcí na rozhraní kov-jádro se volí různé metody povlakování keramických jader povlaky inertními vůči roztavenému kovu. Těmi mohou být kupříkladu tenké filmy právě již jmenovaných žáruvzdorných oxidických keramik. Snižování reaktivnosti keramických jader s roztaveným kovem je spolu se snahou lépe porozumět kinetickým procesům odehrávajícím se při tomto procesu předmětem výzkumu vědecké komunity.

Tato diplomová práce vzniká v rámci projektu “Keramická jádra pro aplikaci v přesném lití na vytavitelný model pro odlitky v medicíně a leteckém průmyslu”, označení: FW01010151, probíhající v letech 2020-2023. [3] Praktická část práce se zabývá shrnutím výsledků měření kontaktních úhlů na rozhraní vybraných vzorků keramických jader a vybraných slitin, které v rámci projektu proběhlo. K tomuto měření byla provedena analýza případných reakcí na rozhraní vybrané slitiny a vzorku oxidické keramiky. Hlavním zaměřením praktické části práce byla analýza vybraných keramických povlaků zhotovených na vzorcích z oxidické keramiky.



# 1 TEORETICKÁ ČÁST PRÁCE

## 1.1 KERAMICKÁ JÁDRA A POŽADAVKY NA JEJICH VLASTNOSTI

Tvar keramických jader využívaných při metodě lití na vytavitelný model je různorodý. Nejjednodušší keramická jádra jsou konstatního průřezu a vyrábí se keramickou extruzí, neboli vytlačováním keramické suspenze. Složitějších geometrických tvarů jader pro aplikaci při výrobě ventilů, případně oběžných kol čerpadel se dosahuje jinými technologiemi, kupříkladu mokkými metodami výroby litých keramických jader. Nicméně těch nejkompexnějších tvarů vnitřních dutin odlitků, zahrnující sítě kanálů o opravdu malých rozměrech se dosahuje technologií vstřikování kašovité keramické suspenze do dutin kovových forem. Nejčastější uplatnění nacházejí tato jádra při výrobě tvarově komplexních dutin turbínových lopatek v leteckém, energetickém a kosmickém průmyslu. Až na výčet možností zpracování keramické suspenze v kap. 2.4 se tato práce soustředí zejména na keramická jádra k výrobě turbínových lopatek.

Výrobní cyklus skořepiny pro lití na vytavitelný model obsahující keramické jádro se skládá z následujících kroků:

1. Hotové keramické jádro je založeno do formy pro výrobu voskového modelu. Proběhne zastříknutí keramického jádra roztaveným voskem, jeho zchlazení a vytažení z dutiny formy.
2. Po kontrole správné polohy keramických jader ve voskových modelech se přistupuje ke skládání jednotlivých modelů do stromečku.
3. Stromečky se následně máčejí v keramické suspenzi.
4. Následuje posyp namočeného stromečku žáruvzdorným materiálem určité zrnitosti.
5. Sušení obalové hmoty.
6. Kroky 3, 4, 5 se opakují do doby dosažení požadovaného množství vrstev.
7. Vytavování voskových modelů.
8. Vypalování skořepin.
9. Tavení a odlévání. To se mnohdy provádí ihned po vytažení skořepin z pece. U výroby turbínových lopatek je zároveň běžná aplikace některé z metod řízené krystalizace odlitku.
10. Odstraňování keramiky.
11. Apretace odlitků. Zde spadá oddělování odlitků od vtokové soustavy řezáním a zabrušování míst oddělení.
12. Dokončovací operace – tryskání, broušení, leštění.
13. Kontrola odlitků.

V různých fázích tohoto výrobního procesu jsou na keramická jádra kladeny vysoké požadavky. Zejména jde o požadavky na rozměrovou přesnost keramického jádra, jádro by také mělo být odolné tlaku a porušení za pokojových i vysokých teplot. Dále je důležité, aby v průběhu výroby odlitku nedocházelo k deformaci tvaru a rozměrů keramického jádra pro splnění vysokých požadavků na rozměrové tolerance odlitků. Rovněž by jádro mělo být prodyšné kvůli odvodu plynů z taveniny.

### 1.1.1 ROZMĚROVÁ PŘESNOST KERAMICKÉHO JÁDRA

Metoda lití na vytavitelný model je technologie tvarového zpracování tekutého kovu, která se zařazuje do kategorie přesného lití. To je lití tzv. “na hotovo”, kdy se na odlitku po očištění provádí pouze minimální či žádné úpravy funkčních ploch a jeho rozměry zpravidla splňují nároky na rozměrové tolerance již v odlitém stavu. Aby byl účel této výrobní technologie splněn, je důležité, aby voskové modely splňovaly oproti toleranci hotového odlitku užší rozměrovou toleranci. Z toho plyne, že tolerance dutiny vstřikovací formy k výrobě voskového modelu musí být oproti toleranci vzniklého voskového modelu užší. [4]

Obdobná situace nastává u keramického jádra, které jako součást formy odlitku, musí rovněž splňovat užší toleranční pole ve srovnání s tolerančním polem hotového odlitku. Dalšími požadavky, které má keramické jádro pochopitelně splňovat, jsou geometrické tolerance a textura povrchu. Z toho obdobně jako u tolerance vstřikovací formy pro voskový model a tolerance voskového modelu vyplývá, že rovněž toleranční pole vstřikovací formy pro keramické jádro musí být užší, než toleranční pole samotného keramického jádra. [4]

Pro docílení požadované textury povrchu dutiny odlitku je zapotřebí, aby bylo splněno několik podmínek. Je nutné, aby dutina vstřikovací formy pro keramické jádro byla dokonale opracovaná. Dále musí granulometrie keramického ostřiva být dostatečně jemná a při procesu vstřikování keramické suspenze do vstřikovací formy je podstatné, aby byla vhodně zvolena vstřikovací rychlost a tlak plnění dutiny formy tak, aby zde nedocházelo k turbulentnímu proudění. To by totiž mělo za důsledek zvrásnění či nežádoucí pórovitost povrchu keramického jádra.

V průběhu cyklu výroby keramického jádra se vyskytuje několik situací, při kterých může dojít ke změnám v jejich geometrii a rozměrech. K deformacím dochází vlivem pnutí vzniklého z důvodu rozdílné rychlosti vytvrzování různých částí syrového jádra a také při vytvrzování masivnějších částí jádra mimo dutinu vstřikovací formy, kupříkladu prohýbáním se vlastní vahou. Tomuto efektu lze předejít relaxačními přípravky, které zajistí, že jádro ztuhne v přesně popsané poloze a tvaru. Další příčinou deformace jádra mohou být bubliny v objemu materiálu a pod povrchem. Ty mohou zapříčinit propad povrchu jádra v syrovém stavu či deformaci rozměrů při výpalu. Nástrojem vhodným k zamezení vzniku vad typu pórovitosti a bublin v jádře mohou být programy numerické simulace, jež umožňují předpovídat místa náchylná ke vzniku těchto vad. Rovněž uživateli umožní vizualizaci proudění keramické hmoty do dutiny formy v závislosti na zvolených parametrech, jako jsou plnicí tlak, rychlost plnění a dotlak. Tímto způsobem lze dosáhnout optimalizace výrobního procesu a efektivně tak snížit počet vadných jader. Ke změnám rozměrů jádra, se kterými je zapotřebí vždy počítat, patří i stažení jádra proti jeho syrovému stavu vzniklé při jeho výpalu. Taková změna se pohybuje až mezi 15-25 % v závislosti na složení keramické suspenze. Stažení u jader pro výrobu turbínových lopatek se běžně požaduje přibližně do 1%. Se stažením je tedy vždy nutno počítat v procesu výroby formy pro keramické jádro.

### 1.1.2 ZASTŘÍKNUTÍ KERAMICKÉHO JÁDRA VOSKEM

Je důležité, aby usazení keramického jádra v dutině formy pro voskový vytavitelný model splňovalo požadované tolerance. Toto umístění keramického jádra vůči voskovému modelu lze

kontrolovat rentgenem. Vzhledem ke způsobu výroby vytavitelného modelu je keramické jádro namáháno různými tlaky. Kromě gravitačního lití se využívá zejména zastříknutím keramického jádra voskem za zvýšených tlaků - 0,5-1 MPa, nebo i vyšších - 2,5-5 MPa. Keramická jádra musí tedy být schopna za pokojové teploty snést působení tlaku až 5 MPa. Je nicméně běžné, že se požadavek na pevnost keramického jádra v ohybu pohybuje kolem 10 MPa. Zároveň jádro musí odolat náporu silového namáhání v důsledků rychlého proudění kašovité voskové směsi. Aby nedošlo k porušení jádra při zastříknutí, je důležité, aby nebylo žádným způsobem vadné. Nežádoucí jsou například již zmiňovaná pórovitost nebo bubliny, rovněž v jádře nesmí být přítomny žádné studené spoje. Jak již bylo řečeno, je podstatné, aby nedošlo k žádné deformaci či ohybu jádra v některém jeho místě pod nápořem proudící voskové směsi. Tato skutečnost je závislá na pevnosti materiálu jádra v ohybu. Ke zvýšení pevnosti se mnohdy využívá máčení keramického jádra v impregnačních prostředcích. Po zastříknutí keramického jádra voskovou směsí, ztuhnutí směsi a extrakci modelu z dutiny formy z něj vyčnívají pouze známky keramického jádra. Těmito známkami je keramické jádro uchyceno v keramické skořepině.

### 1.1.3 VYTAVENÍ VOSKU A VYŽÍHÁNÍ SKOŘEPINY

Vytavení vosku z hotové keramické skořepiny se běžně dosahuje v autoklávu, kde k odstranění voskového modelu z dutiny skořepiny dochází působením přehřáté páry o teplotě 135-165°C a tlaku 0,3-0,6 MPa. Keramické jádro je při tomto procesu vystaveno několika zatěžujícím vlivům, jako je teplotní šok nutný ke správnému odstranění voskového modelu ze skořepiny, aniž by došlo k mechanickému poškození skořepiny vlivem dilatace vosku. Tento dilatační tlak vosku působí i na keramické jádro, které mu musí odolat bez poškození. Dalším krokem po vytavení voskového modelu z dutiny keramické skořepiny je její vyžihání. Žihání keramické skořepiny probíhá při teplotách 900-1400°C, podle jejího chemického složení. V případě lití některých superslitin může žihací teplota růst na ještě vyšší hodnoty. Vyžiháním dojde k vypálení keramické skořepiny. Vzhledem k tepelnému namáhání, kterému je při žihání keramické jádro vystaveno, dochází vlivem teplotní roztažnosti jádra ke změnám jeho rozměrů. Požadavky na teplotní roztažnost keramického materiálu jádra jsou takové, že teplotní roztažnost nesmí být tak velká, aby došlo k mechanickému poškození keramické skořepiny. Zároveň ale nesmí být tak malá, aby nastalo prasknutí keramického jádra důsledkem teplotní roztažnosti keramického materiálu skořepiny. Vhodné je tedy, aby se smrštění keramického jádra příliš nelišilo od smrštění keramické skořepiny. Technologickým postupem, kterým se této náchylnosti na působení smykového a kroutícího napětí předchází, je užití kluzného spoje mezi jádrem a skořepinou. Ten se vytváří tak, že se jeden konec známky jádra natírá lakem, jenž při procesu vypálení vyhoří.

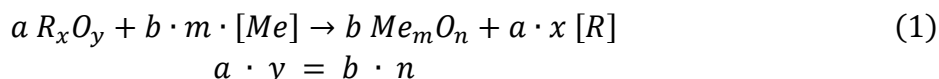
### 1.1.4 ODLÍTÍ SKOŘEPINY

Neprodleně po vytažení skořepin ze žihací pece probíhá jejich odlévání s tím, že při aplikaci keramických jader je mnohdy využíváno některé z metod technologie řízené krystalizace odlitku. Při tomto procesu je jádro dynamicky zatíženo působením proudu kovu, rovněž na něj působí jeho vysoká teplota, která je mnohdy až 1700°C. Při výrobě odlitků se sloupcově orientovanými zrny, či monokrystaly je jádro vystaveno delší prodlevě v tavenině. Výroba odlitků

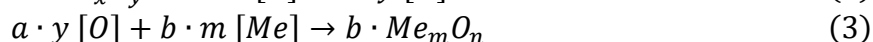
s rovnoosými zrny jádro vystavuje vlivu oscilace taveniny či ultrazvuku. V tomto případě je nutné, aby z hlediska požadavků na vlastnosti jádra, bylo jádro vysoce odolné proti porušení za vysokých teplot tak, aby nenastala v žádném okamžiku deformace jeho tvaru a rozměrů. Rovněž je žádoucí optimální prodyšnost pro správný odchod plynů z taveniny.

#### 1.1.4.1 REAKCE SLOŽEK TAVENINY S OXIDICKÝMI KERAMIKAMI

Dalším problémem, který se při odlévání superslitin do skořepin s keramickým jádrem objevuje je skutečnost, že jak materiál skořepiny, tak materiál keramického jádra má tendenci reagovat na kontaktní ploše s taveninou. To má za důsledek ochuzení odlitku v jeho povrchové vrstvě o důležité reaktivní prvky, zejména o kovy vzácných zemin, mnohdy přidávané do slitin pro zvýšení korozivzdornosti za vysokých teplot. Povrchová vrstva odlitku je mnohdy i obohacena o nekovové vměstky jakožto produkty reakce roztaveného kovu s žáruvzdorninou skořepiny nebo jádra, což také snižuje kvalitu odlitků. Rozsah tohoto působení závisí zejména na chemickém složení slitiny, teplotě taveniny, na chemickém složení, porezitě a odolnosti proti náhlým změnám teplot žáruvzdorné keramiky a na dalších faktorech. [5, 6] Na rozhraní taveniny obsahující prvky s vysokou afinitou ke kyslíku a oxidické keramiky mohou probíhat reakce, obecně popsatelné vztahem (1). [6]



přičemž  $R_x O_y$  je oxidická keramika, s níž budou reagovat prvky s vyšší afinitou ke kyslíku rozpuštěné v tavenině  $Me$  za vzniku oxidů  $Me_m O_n$ . Redukcí oxidické keramiky rovněž dojde k rozpuštění prvku  $R$  v tavenině. Reakce (1) se skládá z reakcí (2) a (3):



Silné dezoxidovadlo  $Me$  v tavenině vyvolá tak intenzivní pokles aktivity kyslíku, že oxidická keramika s ní v kontaktu vůči tavenině bude nestabilní a rozloží se dle rovnice (2). Produkt reakce  $R$  a kyslík  $O$  přejdou do taveniny, kde dojde k další reakci kyslíku dle rovnice (3).

Zdali je průběh dané reakce pravděpodobný lze určit výpočtem změny Gibbsovy energie doprovázející reakci. Gibbsova energetická funkce, rovněž zvaná volná entalpie je definovaná vztahem [6]:

$$G = H - T \cdot S \quad (4)$$

kde  $H$  je entalpie,  $S$  entropie a  $T$  termodynamická teplota. Změna volné entalpie posuzovaného děje v soustavě se vypočítá jako rozdíl volných entalpií v konečném stavu  $G_2$  a výchozím stavu  $G_1$ :

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (5)$$

Je-li změna volné entalpie děje záporná (menší než nula), bude průběh reakce termodynamicky pravděpodobný. Bude-li Gibbsova energie reakce kladná (hodnota bude větší než nula), reakce probíhat nebude. [6] Zda-li bude reakce probíhat nebo nebude se rovněž odvíjí od koncentrace reaktivních prvků. Z termodynamické pravděpodobnosti průběhu reakce určené výpočtem celkové změny volné entalpie za pomoci Van't Hoffovy reakční izotermie lze stanovit predikční vztah chování taveniny v kontaktu s oxidickou keramikou. Kupříkladu zavedením podmínky  $\Delta G > 0$  získáme nerovnost (6), která, bude-li splněna, nedojde k reakci mezi taveninou a oxidickou keramikou:

$$a_R > \left[ \frac{a_{R_x O_y}^a}{a_{Me_m O_n}^b} \cdot e^{-\frac{\Delta G^0}{R_m \cdot T}} \right]^{\frac{1}{a \cdot x}} \cdot a_{Me}^{\frac{b \cdot m}{a \cdot x}} \quad (6)$$

Pro daný typ oxidické keramiky lze pro danou teplotu tuto nerovnost upravit na predikční kritérium (7):

$$a_R > A_i \cdot a_i^{B_i} \quad (7)$$

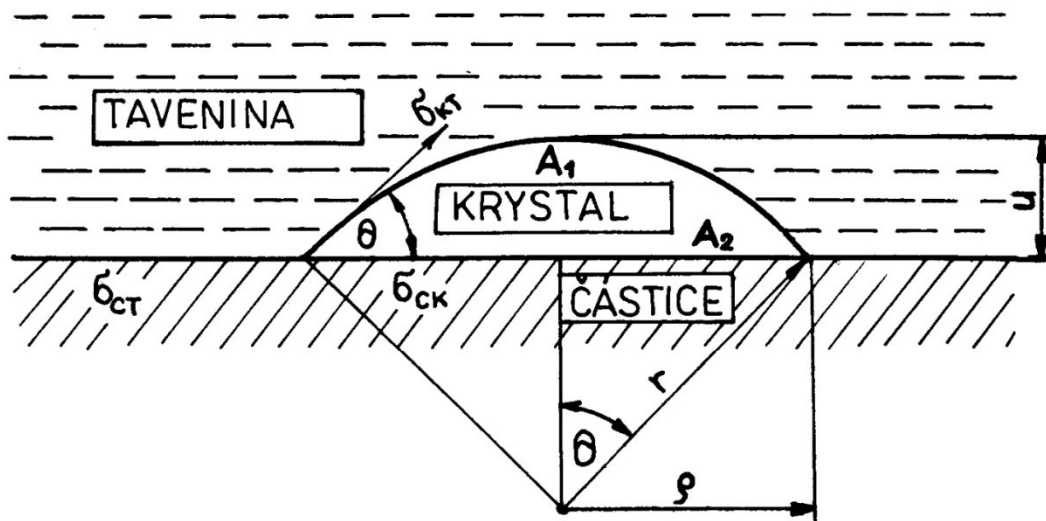
Přičemž  $a_R$  je aktivita vyredukovaného prvku z oxidické keramiky,  $a_i$  aktivita  $i$ -té složky,  $A_i$  je konstanta určená pomocí termodynamických veličin,  $B_i$  konstanta určená podílem stechiometrických koeficientů,  $\Delta G^0$  je standardní volná entalpie a  $R_m$  je univerzální plynová konstanta. Pro taveninu obsahující  $n$  složek lze získat  $n-1$  nerovností typu (7) výpočtem konstant  $A_i$  a  $B_i$ . Bude-li složení taveniny splňovat všechny nerovnosti, pak pro danou teplotu nebude docházet k reakcím mezi taveninou a danou oxidickou keramikou. Pakliže bude některá z nerovností nesplněna, bude docházet k reakci, na které se bude podílet prvek určený nesplněnou nerovností.

Správné porozumění interakcím na rozhraní tavenina-oxidická keramika je důležité pro jejich prevenci. Ta spočívá ve volbě vhodného materiálu oxidické keramiky pro příslušnou slitinu a podmínky lití. V případě, že reakcím nelze předejít ani povlakováním oxidické keramiky vrstvou inertnějšího oxidu, lze ke kompenzaci jejich vlivu přistoupit obráběním zreagovaných vrstev a zvýšením koncentrací reaktivních prvků tak, aby po odlití a průběhu reakcí byly v odlitku přesně takové koncentrace reaktivních prvků, jaké vyžadujeme. Taková řešení jsou ovšem vysoce neekonomická pro vysoké náklady mnoha reaktivních prvků a obráběcích operací.

#### 1.1.4.2 SMÁČIVOST KERAMICKÝCH JADER TAVENINOU

Při etapě odlévání skořepiny hrají významnou roli smáčivost oxidické keramiky a s ní spojené povrchové napětí taveniny. Míru smáčení kapaliny vůči pevnému povrchu charakterizuje tzv. úhel smáčení (obr. 2). Jde o úhel svíraný tečnou k povrchu kapky a podkladem, na kterém kapka leží. Jak povrchové napětí taveniny, tak smáčivost oxidické keramiky ovlivňují etapu odlévání skořepiny a výsledný odlitek několika způsoby. Chceme-li dosáhnout požadovaného chemického i strukturního složení odlitku, je zapotřebí vhodně volit lící podmínky a složení forem

i jader. Pro správnou volbu těchto parametrů je vhodné znát smáčivost vybrané keramiky a s ní spojené povrchové napětí příslušné taveniny.



Obr. 2: Znázornění úhlu smáčení v modelu seskupení taveniny na povrchu cizí částice;  $\vartheta$  – úhel smáčení,  $\sigma_{CT}$ ,  $\sigma_{CK}$ ,  $\sigma_{KT}$  – povrchové energie mezi fázovými rozhraními,  $A_1$  – povrch zárodku,  $A_2$  – smáčený povrch částice,  $u$ ,  $r$ ,  $\rho$  – geometrické rozměry [7]

Smáčivost a povrchové síly, jež smáčení řídí, spolu s dalšími souvisejícími efekty, jako je tzv. kapilární efekt mají vliv na zabíhavost taveniny v dutinách formy. Příliš nízká zabíhavost bude mít za výsledek nezaběhnutí odlitku v místech, kde má malé rozměry. Příliš vysoká zabíhavost ale způsobí zhoršení kvality textury povrchu, neboť naopak dojde k zaběhnutí taveniny i mezi jednotlivými zrny keramiky a okopírování jejich povrchu.

Dále mají vliv na podmínky a kinetiku krystalizace taveniny při tuhnutí. Při nukleaci krystalizačních zárodků a jejich růstu se smáčivostí pracuje ve smyslu heterogenní nukleace. Heterogenní nukleace je nukleace urychlovaná stěnami formy, cizími nerozpustnými částicemi v tavenině, nebo v námi uvažovaném případě, plochami keramického jádra. Za předpokladu tvorby izotropního seskupení taveniny na povrchu cizí částice dle obr. 2 lze pro vznikající zárodek odvodit vztah pro výpočet celkové změny volné entalpie spojené s jeho vznikem dle [7]:

$$\Delta G^+ = \left( \frac{1}{3} \pi r^3 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \Delta G_t + \pi r^2 \cdot \sigma_{KT} \right) \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (8)$$

Přičemž  $\Delta G_t$  je změna molární volné entalpie při fázové transformaci,  $\rho$  hustota pevné fáze a  $M$  je molární hmotnost pevné fáze. Levý člen rovnice je po drobné úpravě roven změně volné entalpie při homogenní nukleaci  $\Delta G$ , přičemž pravý člen vztahu se po této úpravě nazývá úhlová funkce  $f(\theta)$ . Výraz má potom tvar [7]:

$$\Delta G^+ = \Delta G \cdot f(\theta) \quad (9)$$

Smáčivost keramiky a povrchové napětí taveniny tedy přímo ovlivňují změnu volné entalpie při fázové transformaci z taveniny na tuhou fázi. Z uvedeného vztahu (8) lze z podmínky pro lokální extrém funkce vyjádřit vztah pro výpočet maximální změny volné entalpie spojené s tvorbou zárodku kritického poloměru, v upraveném zápise takto [7]:

$$\Delta G_{max}^+ = \Delta G_{max} \cdot f(\theta) \quad (10)$$

Obecně platí, že čím menší bude úhel smáčení, tím více bude tavenina smáčet keramickou stěnu a tím nižší bude tedy energetická bariéra  $\Delta G_{max}^+$ . A čím menší tato energetická bariéra bude, tím větší bude pravděpodobnost, že zárodek kritické velikosti na keramické ploše vznikne.

Smáčivost spolu s rostoucí dobou interakce mezi taveninou a keramickým materiálem stoupá, čili hodnota kontaktního úhlu se snižuje. Dojde-li k situaci delších kontaktů taveniny se stěnami keramické formy či jádra, zvýší se pravděpodobnost reakcí na tomto rozhraní.

#### 1.1.5 ODSTRANĚNÍ JADER Z DUTINY ODLITKU

Do kategorie požadavků na vlastnosti keramického materiálu jádra patří i jeho odstranitelnost z dutiny odlitku. Většina keramických jader se odstraňuje louhováním v roztocích hydroxidu draselného či hydroxidu sodného v louhovacích vanách. Koncentrace hydroxidu se pohybuje mezi 20-50 %. Nejvyšší efektivita louhovacího procesu se dosahuje při cirkulaci roztoku v dutinách odlitku, čímž se předchází vzniku tzv. keramického gelu, jenž znemožňuje dokonalé rozpuštění jádra. Takovéto klasické louhovací cykly prováděné volně na vzduchu v roztocích ohřátých na teplotu varu trvají několik dní. Operaci lze zkrátit a zefektivnit při využití louhovacího autoklávu běžně za tlaků kolem 1 MPa a zvýšených teplot 140-160°C, nicméně méně často lze využít tlaku zvýšeného až na 10 MPa a teploty až 340°C. Zkrácení procesu je z řádů dnů na hodiny. Výrobce louhovacího autoklávu LC 600 LBBC uvádí zkrácení procesu až na 6 hodin. [8] Podstatnou výhodou odstraňování keramického jádra z dutin odlitku louhováním spočívá ve vlastnostech hydroxidů, které svou podstatou nekorodují ani neoxidují materiál odlitku. Výjimkou jsou hliníkové slitiny, u nichž při využití hydroxidů k louhování dochází k naleptávání a rozpouštění odlitků. Z toho důvodu se pro tato jádra využívají keramické suspenze takového chemického složení, které dovolují jejich odstraňování z dutin odlitků jiným způsobem, kupříkladu odstranění proudem vody.





Obr. 3: Různá keramická jádra [9]

## 1.2 TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ KERAMICKÝCH JADER

### 1.2.1 MĚŘENÍ PEVNOSTI V OHYBU

Pro stanovení pevnosti keramických jader se zpravidla zjišťuje jejich pevnost v ohybu ohybovým testem. Používají se dvě geometrie ohybových testů, a to 3 bodový ohyb a 4 bodový ohyb (obr. 4). Podpěry a zatěžující média jsou válečky. Každý z nich má určitou vůli a možnost náklonu daným směrem. Touto cestou se eliminují vlivy rozměrů. Výhodou takových testů je kromě jejich nízké ceny i tvarová jednoduchost vzorků. Vzorky, využívané k těmto zkouškám, jsou válcové nebo častěji kvádrové geometrie. Optimálnější je systém 4 bodového zatížení díky rozšířené oblasti s konstantním ohybovým momentem mezi vnitřními válečky. [10]

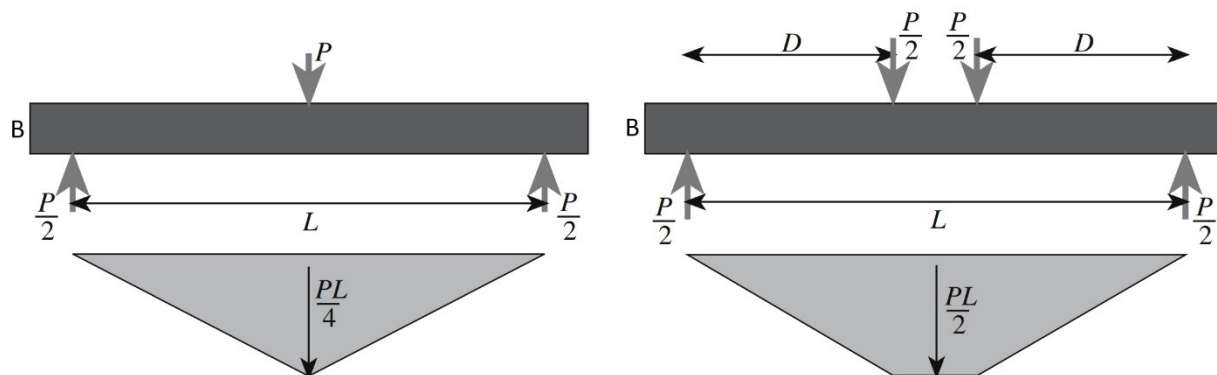
Při testu se měří maximální přítláčná síla na vzorek, přičemž míra zatěžování vzorku je postupná, kupříkladu  $6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . [11] Pevnost v ohybu za pokojových teplot se z přítláčné síly zjišťuje užitím následujících vztahů [10]:

$$3\text{bodovýohyb} - \sigma = \frac{3PL}{2BW^2} \quad (11)$$

$$4\text{bodovýohyb} - \sigma = \frac{3PD}{BW^2} \quad (12)$$



kde  $B$  je výška vzorku,  $W$  jeho šířka,  $P$  přitlačná síla a  $D$  vzdálenost podpěr, viz. obr. 3. [10] Stanovením pevnosti v ohybu keramických materiálů při pokojové teplotě se zabývá norma ČSN EN 843. [12]



Obr. 4: Geometrie ohybových testů keramických materiálů a jejich ohybové momenty: vlevo 3 bodový ohyb, vpravo 4 bodový ohyb ;  $B$ ,  $D$ ,  $L$  – geometrické rozměry [mm],  $P$  – přitlačná síla [N] [10]

Ohybová pevnost keramických jader za zvýšených teplot probíhá obdobným způsobem, pouze se vzorek před podrobením testu zahřívá na požadovanou teplotu, při které má test proběhnout. Měřicí zařízení má rovněž být uzpůsobené vysoké teplotě vzorku. Autoři článku [11] kupříkladu uvádějí užití podpěr z nitridu křemičitého. [11]

### 1.2.2 MĚŘENÍ MODULU PRUŽNOSTI

Modul pružnosti, také Youngův modul keramických materiálů, lze poměrně snadno měřit ultrazvukovou metodou. Tato metoda spadá pod dynamické metody měření elastických vlastností materiálů. Tyto metody jsou oproti metodám statickým podstatně přesnější a to zejména pro měření elastických vlastností za zvýšených teplot. Principiálně je ultrazvukové testování založeno na skutečnosti, že rychlost ultrazvukové vlny procházející materiálem je vztažena k jeho hustotě a elastickým vlastnostem.

Youngův modul pružnosti  $E$  lze dle [13] definovat jako:

$$E = 0,9465 \cdot \left( \frac{m f_f^2}{b} \right) \cdot \left( \frac{L^3}{t^3} \right) \cdot T_k \quad (13)$$

kde  $m$  je hmotnost trámku,  $f_f$  rezonanční frekvence trámku,  $b$  jeho šířka,  $L$  délka,  $t$  tloušťka, a  $T_k$  korekční faktor. Korekční faktor je určen dle [12].

### 1.2.3 MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI

Pro měření tepelné vodivosti lze využít metodu Laser/Light Flash Analysis (LFA). Tato metoda využívá rychlého nahřátí jedné strany keramického vzorku ve formě tenké destičky. Snímač infračerveného záření poté měří teplotu keramického vzorku na jeho opačné straně. Měří se maximální teplota snímaná snímačem a čas, potřebný k jejímu dosažení. Měření lze provádět

jak za pokojových, tak za zvýšených teplot. Výstupy tohoto měření jsou tepelná difuzivita  $D_{th}$  a tepelná kapacita  $c_p$ . V případě, že je známá hustota keramického materiálu, spočítá se následně tepelná vodivost  $k$  dle rovnice [10]:

$$k = \rho c_p D_{th} \quad (14)$$

#### 1.2.4 MĚŘENÍ TEPLTNÍ ROZTAŽNOSTI

Koeficient teplotní roztažnosti materiálu lze zjistit za pomoci dilatometru. Dilatometr je přístroj, který simultánně zahřívá vzorek a měří změnu jeho délky s rostoucí teplotou. Samotný koeficient teplotní roztažnosti lze následně získat ze vztahu [10]:

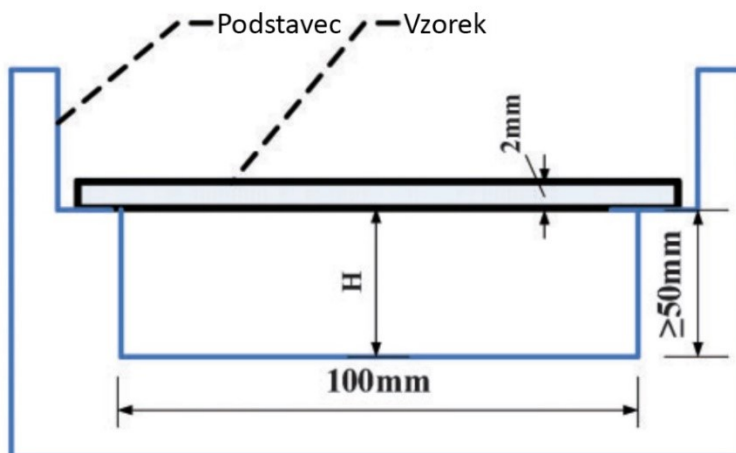
$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T l_0} \quad (15)$$

kde  $\alpha$  je součinitel délkové teplotní roztažnosti,  $\Delta l$  je změna délky vzorku,  $l_0$  je původní délka vzorku a  $\Delta T$  je teplotní interval zkoušky.

#### 1.2.5 MĚŘENÍ CREEPOVÉ DEFORMACE

Creepovou deformaci (tečení materiálu) při vysokých teplotách lze měřit pomocí tenkých trámečků ze zkoušeného materiálu umístěných podélně v podstavci za oba konce tak, aby byla většina vzorku nepodepřena a vznikla zde mezi podstavcem a středem vzorku mezera  $H_1$  dostatečně velká na to, aby při testu creepové deformace nedošlo ke kontaktu vzorku se dnem podstavce. Na obr. 5 je řešení testovacího zařízení autorů článku [11]. Po umístění vzorků na podstavec je celé zařízení vloženo do pece a postupným ohřevem přivedeno na požadovanou teplotu, na které je drženo požadovaný čas. Po vyjmutí zařízení z pece je změřena nová mezera  $H_2$  mezi středem vzorku a podstavcem. Creepová deformace  $\Delta H$  pro konkrétní teplotu a časovou prodlevu je poté dána vztahem:

$$\Delta H = H_1 - H_2 \quad (16)$$



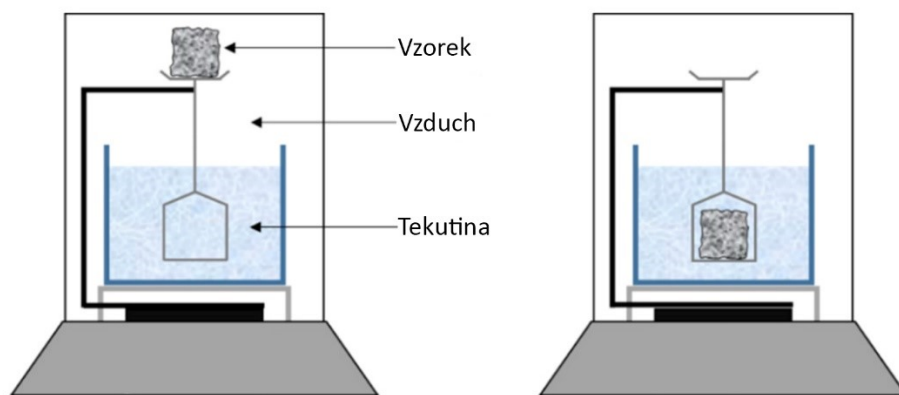
Obr. 5: Schéma zařízení pro testování creepové deformace za vysokých teplot;  $H$  – vzdálenost mezi podstavcem a středem vzorku [mm] [11]

## 1.2.6 STANOVENÍ POREZITY A NASÁKAVOSTI

Pro zjištění hustoty vzorků z materiálů keramických jader a následně i jejich porezity se využívá Archimedova zákona. Ten tvrdí, že: *“Těleso zcela nebo zčásti ponořené do tekutiny, která je v klidu, je nadlehčováno silou rovnající se tíze tekutiny stejného objemu, jako je ponořená část tělesa.”* [14]. Objem tělesem vytlačené tekutiny je tedy roven objemu ponořené části tělesa. Z toho lze určit objem vzorků a tedy i jejich hustotu. Vzorky se zváží na vzduchu a v tekutině (obr. 6), přičemž před vážením vzorku na vzduchu je vhodné jejich vysušení v peci kupříkladu po dobu 30 minut a při teplotě 110 °C tak, aby došlo k vypaření tekutiny z otevřených pórů a nenastalo zkreslení hodnoty  $m_{vzduch}$ . Ze znalosti hustot vzduchu a tekutiny lze poté dopočítat hustoty vzorků dle vztahu [15]:

$$\rho_{vzorku} = \frac{m_{vzduch}}{m_{vzduch} - m_{tekutina}} \cdot (\rho_{tekutina} - \rho_{vzduch}) + \rho_{vzduch} \quad (17)$$

kde  $\rho_{vzorku}$  je hustota vzorku,  $m_{vzduch}$  hmotnost vzorku na vzduchu,  $m_{tekutina}$  hmotnost vzorku v tekutině,  $\rho_{tekutina}$  hustota tekutiny a  $\rho_{vzduch}$  je hustota vzduchu.



Obr. 6: Měření hmotností v tekutině a na vzduchu [9]

Změřenou hustotu vzorku lze porovnat s teoretickou hustotou materiálu  $\rho_{teoretická}$ , přičemž míru porezity vzorku lze poté vypočítat ze vztahu [15]:

$$\%porezita = 100 - \left( \frac{\rho_{vzorku} \cdot 100}{\rho_{teoretická}} \right) \quad (18)$$

U hodnocení vlastností materiálu keramického jádra se hovoří i o tzv. nasákavosti. Ta pojednává o množství otevřených pórů materiálu a vyjadřuje se v procentech hmotnosti vysušeného vzorku. Principem jejího měření je vyplnění všech otevřených pórů vodou, přičemž aby nedošlo ke zkreslení měření bublinami vzduchu v pórech, je zapotřebí je z pórů odstranit vyvařením, případně vyvakuováním. Samotnou nasákavost lze poté vyjádřit vztahem:

$$\%nasákavost = \frac{m_{vody}}{m_{vz}} \cdot 100 \quad (19)$$

kde  $m_{vody}$  je hmotnost vody nasáknuté vzorkem a  $m_{vz}$  je hmotnost vysušeného vzorku.

#### 1.2.7 STANOVENÍ SMRŠTĚNÍ

Určení míry smrštění materiálu keramického jádra se provádí změřením syrového a vypáleného jádra kupříkladu posuvným měřítkem. Lineární smrštění se poté vypočítá z rovnice:

$$L = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\% \quad (20)$$

kde  $L$  je lineární smrštění,  $l_0$  délka syrového jádra a  $l_1$  délka po vypálení keramického jádra. [10]

#### 1.2.8 STANOVENÍ MÍRY ODSTRANITELNOSTI JADER

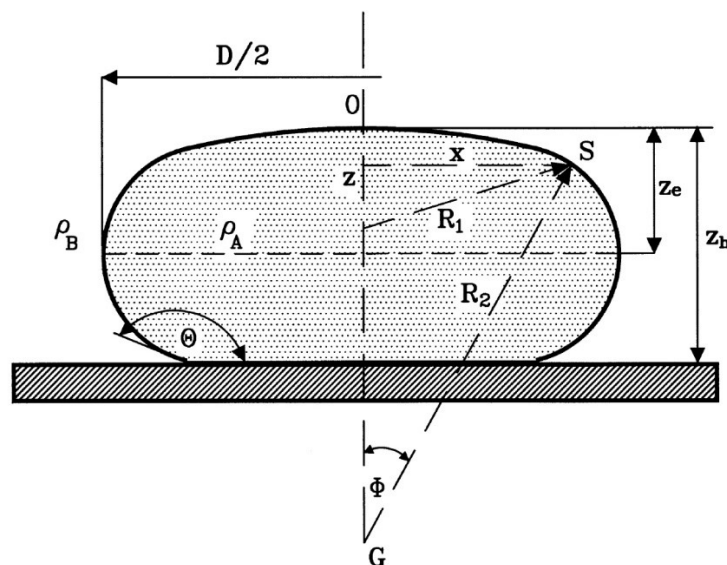
Efektivnost odstraňovací metody keramického jádra, ať už rozpouštěním ve vodě, nebo vyluhováním, lze posuzovat zvážením vzorku před a po odstraňovacím procesu. Rychlost odstraňování  $v_o$  lze vyjádřit následujícím vztahem [16]:

$$v_o = \frac{m_1 - m_2}{t \cdot m_1} \cdot 100\% \quad (21)$$

přičemž jednotkou  $v_o$  je  $\text{hm.}\% \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $m_1$  je hmotnost vzorku před odstraňovací zkouškou,  $m_2$  hmotnost vzorku po odstraňovací zkoušce a  $t$  je doba odstraňovací zkoušky. [16]

#### 1.2.9 MĚŘENÍ SMÁČIVOSTI

Smáčivost vybraného materiálu keramického jádra vybranou slitinou lze stanovit celou řadou metod, které se od sebe liší přesností dosažených výsledků. Příklady metod měření smáčivosti jsou: metoda ležící kapky, metoda visící kapky, měření úhlu smáčení na naklápěné destičce, atd. Nejreprodukovatelnější výsledky měření smáčivosti se stanovují metodou ležící kapky. Metoda ležící (přisedlé) kapky vychází z analýzy deformovaného tvaru kapky umístěné na pevném podkladu (obr. 7). Měří se tzv. kontaktní úhel smáčení  $\theta$  roztavené kapky kovu na vzorku keramického materiálu. [17]



Obr. 7: Metoda ležící kapky;  $\theta$  – kontaktní úhel [°],  $\rho_A, \rho_B$  – hustota materiálu a okolní atmosféry [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $D, R_1, R_2, z_e, z_h$  – geometrické rozměry [ $\mu\text{m}$ ] [17]

Charakter smáčení tekutých kovů vůči keramikám běžně využívaným pro tvorbu keramických jader bývá obecně nesmáčivý ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ). Samotný úhel smáčení se stanoví ze zhotovených RTG snímků nebo ze snímků z vysokorychlostní kamery analýzou ADSA. Povrchové napětí se poté zjistí například výpočtem dle rovnice [17]:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot z_e^2}{2} \quad (22)$$

kde  $g$  tíhové zrychlení,  $\Delta\rho$  rozdíl hustot kapky a okolní kapaliny a  $z_e$  vzdálenost mezi vrcholem a největším průměrem kapky.

### 1.3 VÝROBA KERAMICKÝCH JADER

#### 1.3.1 KERAMICKÉ MATERIÁLY

Při návrhu složení materiálu keramických jader se pohlíží na několik okolností. Je nutné, aby keramický materiál jader nereagoval s tekutým kovem. Dále se řeší granulometrie ostřiva. Z hlediska optimálních vlastností keramických jader je známo, že dosažení vyšší kvality slinutých keramických mikrostruktur je možné prostřednictvím optimalizace granulometrie keramického prášku, čili kontroly velikosti částic, distribuce velikosti a tvaru částic. Velikosti částic, ze kterých se skládá keramický prášek, se zpravidla dělí na: hrubé, střední a jemné. To je založeno na teorii, že zrna o jednotném průměru nebudou schopna dosáhnout dostatečného nahustění a vazby mezi jednotlivými zrny budou velice slabé, což sníží pevnost keramických jader. Běžně u keramických materiálů platí, že s rostoucí průměrnou velikostí částic bude klesat smrštění, ale i pevnost v ohybu a zmenší se počet pórů, ale zvětší se jejich objem, čili vzroste porozita jádra. Keramickými součástmi materiálu pro jádro jsou ostřiva, tvořící hlavní stavební prvek a případně mineralizéry,

v jádře zastoupené v menšině jako přídavná součást, sloužící k podpoře slinovacího procesu. [18, 19]

#### 1.3.1.1 KŘEMENNÉ SKLO $\text{SiO}_2$

Fused silica  $\text{SiO}_2$ , rovněž křemenné sklo je nejčastěji užívaným materiálem k výrobě keramických jader pro metodu lití na vytavitelný model. Výhodou tohoto materiálu je velmi nízká teplotní roztažnost a vysoká pevnost v ohybu při vysokých teplotách. Jádra, skládající se převážně z křemenného skla rovněž disponují vysokou odolností proti porušení vlivem teplotního šoku. Zvětšení objemu materiálu v okolí teploty  $1450^\circ\text{C}$  je opravdu malé, přibližně 0,15-0,25 %. Pevnost v ohybu jádra při této teplotě je v rozmezí 15-33 MPa (vzorek  $100 \times 15 \times 5$  mm). [20, 21]

Při vystavení jádra těmto vysokým teplotám (nad  $1380^\circ\text{C}$ ), dochází ke vzniku cristobalitu na hranicích zrn křemenného skla. Cristobalit je vysokoteplotní forma oxidu křemičitého a do keramického jádra se dostává přeměnou z křemenného skla nebo jako individuální přísada v malých množstvích. Výsledky výzkumů zabývajících se vztahem mezi mírou krystalizace cristobalitu a mechanickými vlastnostmi materiálu vypovídají, že nízká hodnota obsahu cristobalitu způsobuje špatnou žáruvzdornost a nadměrné ohýbání v průběhu lití. Někteří vědci upozorňují, že pevnost jádra klesá při obsahu cristobalitu větším než 16 %. Cristobalit se vyskytuje ve dvou fázích, fázích  $\alpha$  a  $\beta$ . Fáze  $\beta$  má kubickou mřížku a při teplotách pod  $270^\circ\text{C}$  se transformuje na fázi  $\alpha$ , jejíž mřížka je tetragonální. Tato fázová transformace je problematická, neboť je doprovázena objemovou kontrakcí přibližně 5 %. Během této fázové transformace dojde k tvorbě značných mikrotrhlin ve struktuře keramického jádra. Cristobalit  $\alpha$  je tedy zodpovědný za pokles pevnosti v ohybu jader. Za běžný výrobní postup se považuje vypalování jader na bázi křemenného skla při teplotách  $850$ - $900^\circ\text{C}$  pro udržení obsahu cristobalitu  $\alpha$  pod 3 % hm. [22] Autoři článku [23] popisují pokles pevnosti v ohybu u jejich vzorků zahřátých na  $1400^\circ\text{C}$  o 25% oproti vzorkům vypáleným za teploty pouze  $1220^\circ\text{C}$ . Aby nedošlo k porušení jádra vlivem proudu taveniny při plnění dutiny skořepinové formy je nutné, aby pevnost v ohybu neklesla pod kritickou hodnotu 2 MPa.

Jiným problémem popisovaným autory je snížení vyluhovatelnosti vzorků u nichž proběhlo tepelné zpracování k simulaci lícího procesu. Vyluhovatelnost těchto vzorků zpracovaných 0,5h při teplotě  $1400^\circ\text{C}$  je oproti vzorkům vypalovaným 6h při  $1220^\circ\text{C}$  značně horší. Tento rozdíl je dán značnou chemickou odolností cristobalitu proti louhu (43% KOH) oproti křemennému sklu. Přestože mikrotrhliny vzniklé vlivem fázové transformace cristobalitu jistým způsobem napomáhají vyluhovatelnosti otevíráním difuzních cest dovnitř jádra, vrstva vzniklého cristobalitu na jeho povrchu jej efektivně brání před korozním vlivem louhovacího roztoku a celková vyluhovatelnost se zhoršuje.

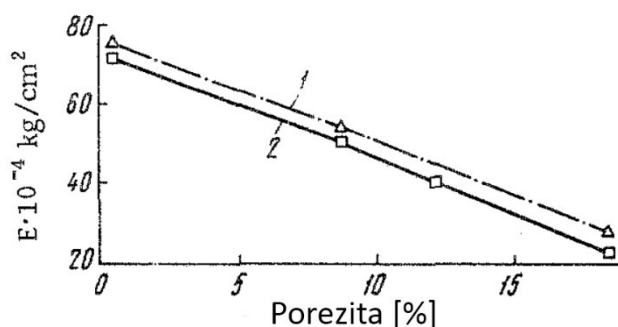
Dalším ze závěrů autorů je, že přidáním oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), jakožto přídavné složky jádra (mineralizéru) má za důsledek snížení teploty tavení a viskozity amorfního křemenného skla. Dopadem toho je vznik příznivějších podmínek pro krystalizaci křemenného skla a tudíž i cristobalitu v keramickém jádře. Vlivem oxidu hlinitého na jádra na bázi křemenného skla se blíže zabývali autoři článku [34]. Vzhledem k vlastnostem oxidu hlinitého, jimiž jsou vyšší teplotní roztažnost, vyšší pevnost a žáruvzdornost, pozorovali různé účinky na keramická jádra z křemenného skla. Zatímco obsah oxidu hlinitého zvyšuje pevnost, jeho vlastnost zvyšovat obsah cristobalitu tuto skutečnost vyrovnává. Při vystavení jádra vysokým teplotám došlo k tvorbě nové

fáze, mullitu. Mullit je tvořen křemenným sklem a oxidem hlinitým a tudíž je jeho tvorba spojena se snižováním obsahu zpevňujících složek, cristobalitu a oxidu hlinitého, a z toho důvodu dochází ke snížení pevnosti v ohybu za vysokých teplot u těchto jader. Obsah oxidu hlinitého v těchto jádrech rovněž zvyšuje jejich celkovou teplotní roztažnost. Jako přídatné složky lze využít i dalších žáruvzdorných oxidů jako jsou  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  a další.

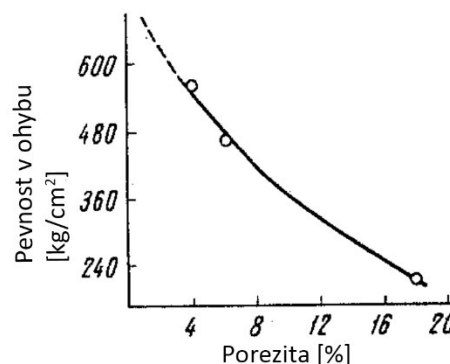
Vlastnosti keramických jader založených na křemenném skle jsou ovlivněny zejména mírou jeho čistoty a porezity. Pro výrobu kvalitních keramických jader se požaduje křemenné sklo vysoké čistoty, neboť oxidické a jiné nečistoty snižují pevnost jader při vysokých teplotách i jejich odolnost proti tepelným šokům. Nečistoty totiž mají vyšší teplotní roztažnost oproti keramickému sklu a tudíž při zahřátí způsobují pnutí v materiálu a vystavují jádro riziku vzniku trhlin v okamžiku tepelného šoku. Autoři článku [20] se zabývali vlivem porezity na vlastnosti křemenného skla. U vzorků s porezitou 1,5 – 28 % měřili pevnost v ohybu a modul pružnosti. Stanovili lineární závislost mezi modulem pružnosti a porezitou. (obr. 8) Rovněž popsali závislost mezi pevností v ohybu a porezitou vzorků (obr. 9). Tuto závislost popisuje vztah [20]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-7,4 \cdot P)} \quad (23)$$

kde  $\sigma$  je pevnost v ohybu při obsahu porezity  $P$  v % a  $\sigma_0$  je pevnost v ohybu při porezitě 0%.



Obr. 8: Závislost porezity na modulu pružnosti (1 – statický modul pružnosti, 2 – dynamický modul pružnosti) [20]



Obr. 9: Závislost porezity na pevnosti v ohybu [20]

### 1.3.1.2 OXID HLINITÝ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Ve srovnání s keramickými jádry na bázi křemenného skla má keramické jádro na bázi oxidu hlinitého dobré komplexní vlastnosti, jako je chemická stabilita za vysokých teplot a odolnost proti creepové deformaci. Jádro z křemenného skla je snadno reaktivní s prvky obsaženými v superslitinách jako jsou například Hf, Ni, Co, Al, C, když jeho provozní teplota přesáhne  $1500^\circ\text{C}$ . To by vedlo k neočekávaným defektům na povrchu vnitřních chladicích kanálků, kromě toho u jader založených na křemenném skle dochází ke creepové deformaci, tudíž, v případě vystavení těchto jader nadměrně vysoké teplotě, bude ovlivněna rozměrová přesnost a tedy tvar chladicích kanálků. Vzhledem k výdrži keramického jádra po delší dobu v tavenině vysoké teploty při technologiích lití řízené krystalizace odlitku, je aplikace jádra založeného na křemenném skle nežádoucí. Proto se nyní více pozornosti věnuje slibným keramickým jádrům z oxidu hlinitého a mnoho vědců se zabývá jejich výzkumem. [18]



Autoři článku [34] se zabývali vlivem obsahu křemenného skla, jakožto přídavného materiálu, v jádrech založených na bázi oxidu hlinitého. Pro svůj experiment autoři zvolili vodou rozpustné pojivo  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Pozorovali, že v přítomnosti  $\text{SiO}_2$  dochází při sintrovacích teplotách nad  $1300^\circ\text{C}$  ke vzniku nové fáze, mullitu, na hranicích zrn  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zjistili, že vzorky, které obsahovaly přibližně 10 %  $\text{SiO}_2$  disponovaly vyšší tahovou a ohybovou pevností za pokojových teplot. S dále se zvyšujícím podílem  $\text{SiO}_2$  stoupá i podíl vznikajícího cristobalitu za vysokých teplot a tudíž dochází k poklesu pevnostních vlastností jádra. Obsah  $\text{SiO}_2$  v jádrech by tedy neměl být příliš vysoký. Dalším zjištěním je, že čím vyšší byla teplota vypalování jádra, tím horší byla jeho následná rozpustnost. Při vypalovací teplotě  $1100^\circ\text{C}$  bylo jádro zcela rozpustitelné ve vodě pokojové teploty. Při teplotě vypalování nad  $1100^\circ\text{C}$  už bylo takové rozpuštění jádra obtížné, nicméně možné při užití vařícího 40 % roztoku  $\text{NaOH}$ . Při obsahu 0 %  $\text{SiO}_2$  bylo jádro snadno rozpustitelné ve vodě, nicméně mělo nevyhovující pevnostní vlastnosti. S rostoucím obsahem  $\text{SiO}_2$  v jádře klesá jeho rozpustnost. To je dle autorů možné vynahradit přidáním více pojiva, kterým v experimentu autorů bylo  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Autoři nicméně podotýkají, že příliš mnoho tohoto pojiva má za důsledek zhrubnutí textury povrchu jádra a snížení jeho pevnosti.

Nedostatkem jader založených na oxidu hlinitém je fakt, že málo reagují s běžnými louhy a tudíž je obtížné jejich odstranění z dutiny hotového odlitku. Z tohoto důvodu jsou mnohdy voleny jiné přístupy při odstraňování jádra jako je například volba vodou rozpustného pojiva. Odstranění keramických jader na bázi oxidu hlinitého louhováním se dosahuje za užití roztoku  $\text{KOH}$  vyšší koncentrace (až 70 %) při teplotě  $200\text{--}350^\circ\text{C}$  a tlaku 2-9 MPa. Přidání  $10\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  karboxylové kyseliny jako aditiva louhovacího roztoku hraje významnou roli při zkrácení louhovacího procesu o 20-25 hodin při aplikaci této metody. [16]

Autoři článku [16] se zabývali základním výzkumem na vyluhovatelnost těchto jader. Potvrzují, že vyluhovatelnost jádra stoupá s vyšší teplotou roztoku a popisují nízkou míru koroze základního kovu odlitku při odstranění jádra v 70 % roztoku  $\text{KOH}$ . Zabývali se rovněž vlivem aditiv  $\text{KCl}$  a ethanolu na efektivitu louhovacího procesu. U přídatku 10 % hm.  $\text{KCl}$  popisují nárůst teploty varu a reaktivnost roztoku a tudíž zlepšení louhovacích podmínek. Přidáním ethanolu bylo dosaženo snížení povrchového napětí louhu, což mělo rovněž přímý vliv na zlepšení louhovacích podmínek roztoku.

### 1.3.1.3 ZIRKON $\text{ZrSiO}_4$ A ZIRKONIA $\text{ZrO}_2$

Keramická jádra založená na zirkonu se například hodí k lití superslitin s vysokým obsahem kobaltu. Keramické suspenze s obsahem >95 % zirkonu mají hrubé částice a hodí se k odlévání větších, masivnějších odlitků. Tato jádra jsou vysoce inertní a tedy nejsou vyluhovatelná běžnými metodami odstraňování jader z dutin hotových odlitků. Proto je nutné je odstranit mechanicky nebo proudem vody. [19]

Autoři článku [25] se zabývali vlivem zirkonu na jádra na bázi křemenného skla. Vzhledem k větší pevnosti částic zirkonu oproti částicím křemenného skla lze u jader na bázi křemenného skla pozorovat nárůst pevnosti v ohybu s rostoucím obsahem zirkonu. Zejména u vzorků u nichž bylo provedeno tepelné zpracování pro simulaci lícího procesu. To pravděpodobně souvisí s poklesem utvořeného cristobalitu za vysokých teplot s rostoucí přítomností zirkonu v jádře a tedy menším množstvím mikrotrhlin. Vzhledem k vysoké chemické odolnosti zirkonu bylo s jeho rostoucí přítomností pozorováno významné snížení vyluhovatelnosti vzorků jader. Nižší obsah



cristobalitu u jader s obsaženým zirkonem je přirozeně doprovázeno i nižším smrštěním oproti jádrům z křemenného skla. K obdobným závěrům došli i autoři článku [22], kteří popisují optimální obsah zirkonu v jádrech na bázi křemenného skla pro nejvyšší pevnost v ohybu za pokojových teplot jako 37,8 %hm.  $\text{ZrSiO}_4$ .

Zirkonia, systematickým názvem oxid zirkoničitý, se jako hlavní materiál jader využívá pro jádra zejména využívaná při technologii lití metodou “equiax”. Přestože jejich aplikace není příliš běžná, tak tato jádra dosahují vynikajících výsledků při kombinaci s titanovými slitinami. Mají jemné částice a odstraněny musí být mechanicky nebo proudem vody. U čistého  $\text{ZrO}_2$  dochází za teploty zhruba  $1170^\circ\text{C}$  k transformaci z mřížky tetragonální na monoklinickou. Tato transformace je spojena s expanzí objemu o zhruba 4 %, což vede k vytvoření napětí, jenž přesahuje mez pevnosti a tudíž ke vzniku prasklin keramického jádra. Z toho důvodu se  $\text{ZrO}_2$  využívá často ve směsi s relativně malým podílem stabilizujících přísad  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  či  $\text{CaO}$ , které toto chování omezují. [26]

#### 1.3.1.4 OXID VÁPENATÝ $\text{CaO}$

K odlévání odlitků ze slitin titanu je možné využít i jádra založená na bázi oxidu vápenatého. Titan spolu s jeho slitinami má vysokou afinitu ke kyslíku, přičemž atomy kyslíku v titanu obsazují oktahedrální intersticiální pozici v krystalové mřížce, což má za důsledek pokles mechanických vlastností. Během lití za vysokých teplot nutných pro správné zaběhnutí titanových slitin dochází k interakci mezi kovem a formou/keramickým jádrem, což má za důsledek vznik tvrdé  $\alpha$  fáze titanu v povrchové části odlitku. Tato vrstva se běžně odstraňuje v lázni kyselin či jinými - cidírenskými metodami. Tradiční keramické materiály pro výrobu jader, jako jsou  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzhledem k zapříčinění vzniku poměrně tlusté vrstvy  $\alpha$  fáze nejsou vhodnými materiály pro výrobu keramických jader určených k lití odlitků z titanových slitin. Z toho důvodu se pro výrobu těchto jader začaly využívat finančně nákladné materiály jako  $\text{ZrO}_2$  nebo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Nicméně, jak již bylo popsáno dříve, materiály s vysokou inertností jsou obtížně vyluhovatelné a tudíž je jejich odstranění z hotového odlitku problematické.

Materiál, který se svou žáruvzdorností a inertností hodí jako ekonomicky výhodnější alternativa pro výrobu keramických jader pro odlitky z titanových slitin, je oxid vápenatý. Jádra z oxidu vápenatého produkují pouze velice tenkou vrstvu  $\alpha$  fáze a jsou rovněž odstranitelné vodou nebo kyselinou. Praktický problém spojený s tímto druhem jader spočívá ve skutečnosti, že  $\text{CaO}$  v přítomnosti vody hydratuje, což tato jádra na jednu stranu činí vhodnými pro jejich snadnou odstranitelnost z dutiny odlitku, ale na druhou stranu to znamená poměrně obtížnou skladovatelnost a transportovatelnost. [19, 27]

#### 1.3.1.5 OXID YTTRITÝ $\text{Y}_2\text{O}_3$

Dalším chemicky odolným keramickým materiálem vhodným pro výrobu keramických jader je oxid yttritý. Využívá se u technologie lití na vytavitelný model pro tvorbu monokrystalu. Autoři článků [21] a [22] se zabývali optimálním obsahem oxidu yttritého v jádrech na bázi oxidu hlinitého a jeho vlivem na vlastnosti těchto jader. Zjistili, že mezi částicemi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a částicemi  $\text{Y}_2\text{O}_3$  došlo při slinovacích teplotách nad  $1400^\circ\text{C}$  k tvorbě polykrystalické látky  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (YAG), která zajišťuje efektivní propojování částic oxidu hlinitého. Zlepšují se tedy podmínky slinování

jader na bázi oxidu hlinitého z přibližných 1600°C na zhruba 1400°C. Většina oxidu yttritího byla nicméně koncentrována na hranicích zrn, kde hraje významnou roli ve zlepšení mechanických vlastností jádra. Autoři popisují, že optimální obsah  $Y_2O_3$  je 9-10 %. Autoři článku [22] uvádí, že u vzorku s 9 % hm.  $Y_2O_3$  byla při porezitě 33,9 % zjištěna pevnost v ohybu 53,5 MPa. Oxid yttritý se ve srovnání s ostatními oxidickými keramickými materiály vyznačuje nejnižší standardní volnou entalpií tvorby oxidu na mol kyslíku a je tedy ze všech materiálů využitelných k výrobě keramických jader chemicky nejodolnější. To znamená, že reakce na rozhraní tekutý kov–keramické jádro při lití budou v případě jeho nasazení jakožto materiálu jádra minimální. Jelikož je oxid yttritý sám o sobě poměrně drahý a vzhledem k jeho inertnosti je jeho odstranění z dutiny odlitku vyluhováním obtížné, využívá se jej převážně při povlakování keramických jader jiného složení. [30]

#### 1.3.1.6 KARBID KŘEMÍKU SiC

Karbid křemíku může být pro svou vysokou pevnost a tepelnou vodivost dalším materiálem vhodným pro užití při výrobě keramických jader. Autoři článku [31] zkoumali optimální obsah SiC a efekt karbidu křemíku jakožto mineralizéru v jádrech založených na křemenném skle. Popisují, že přidáním 15 % SiC má za důsledek zvýšení pevnosti v ohybu až na 15 MPa. K tomuto zvýšení pevnosti dochází díky skutečnosti, že SiC slouží jako zárodek nukleace cristobalitu a tudíž napomáhá jeho rychlejšímu vzniku. Při obsahu SiC nad 15 % autoři popisují naopak pokles pevnosti v ohybu vlivem utvoření příliš velkého množství cristobalitu.

#### 1.3.2 POJIVA

Vzhledem k vysoké tvarové komplexnosti a velice malých úseků vnitřních dutin a kanálků v turbínových lopatkách je při výrobě jader zapotřebí vysoké zabíhavosti keramické suspenze. Uspokojivá zabíhavost určité keramické suspenze se odvíjí od vyhovující viskozity pojiv v ní obsažených. Zároveň je podstatné, aby zvolená pojiva byla kompatibilní s ostatními složkami keramické suspenze a aby byla směs důkladně promíchána. Od pojiv se rovněž požaduje, aby snadno vyhořela z jádra před vypalovacím procesem. Většinou se kombinuje několik druhů pojiv, přičemž přesné složení materiálu výrobci nezveřejňují. Nejvíce používanými pojivy jsou vosky, termoplasty, tepelně vytvrditelná pojiva, reaktoplasty neboli termosety, přírodní pojiva jako agar či celulóza a pojiva rozpustná ve vodě, kupříkladu anorganické soli. [32]

##### 1.3.2.1 Vosky

Vosky se jako pojiv pro keramická jádra s výhodou využívá zejména při tvarování injekčním vstřikováním. Jako aditivní látka pomáhají dodat keramickému jádru potřebnou manipulační pevnost a texturu povrchu. Rovněž jsou šetrné vůči dutinám formy vzhledem k nízkým tlakům potřebným k dostatečnému zatečení keramické suspenze. Vstřikovací formy tak mají delší životnost. Při použití vosků jako jediné složky pojiv keramické suspenze mají mnohdy syrová keramická jádra nedostačující manipulační pevnost a mohou se roztékat vlivem nízké teploty tání vosků. Z toho důvodu se v praxi mnohdy kombinují s polymerními pojivy. [32]

#### 1.3.2.2 TERMPOLASTICKÁ POJIVA

Termoplastická pojiva jsou polymerní materiály, které při zahřátí měknou a vytvrzují se zpětným ochlazením v rámci vratného fyzikálního procesu. Netvoří komplexní řetězce a tak je možné je regenerovat. Pozitivem je, že při odstraňování nezanechávají žádné zbytky. Jsou nicméně náchylné na teplotu a vyznačují se tendencí oxidovat již za nízkých teplot. Oxidace těchto pojiv by mohla způsobit oddělování částic a tvorbu trhlin. [32]

#### 1.3.2.3 REAKTOPLASTY

Reaktoplasty, též termosety, jsou polymery, které při aktivaci teplem a tlakem vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Po dokončení zesíťování jsou plně vytvrzené a není možné opětovným vystavením tepla či tlaku roztavit. Tato pojiva dodávají vysokou pevnost, nicméně jejich odstranění je podstatně obtížnější oproti jiným druhům pojiv. Jejich viskozita je rovněž vyšší a tudíž je zapotřebí volit vyšších vstřikovacích tlaků, což snižuje životnost formy, případně vyvolává požadavek tvrdší, kalené vnitřní dutiny formy. [33]

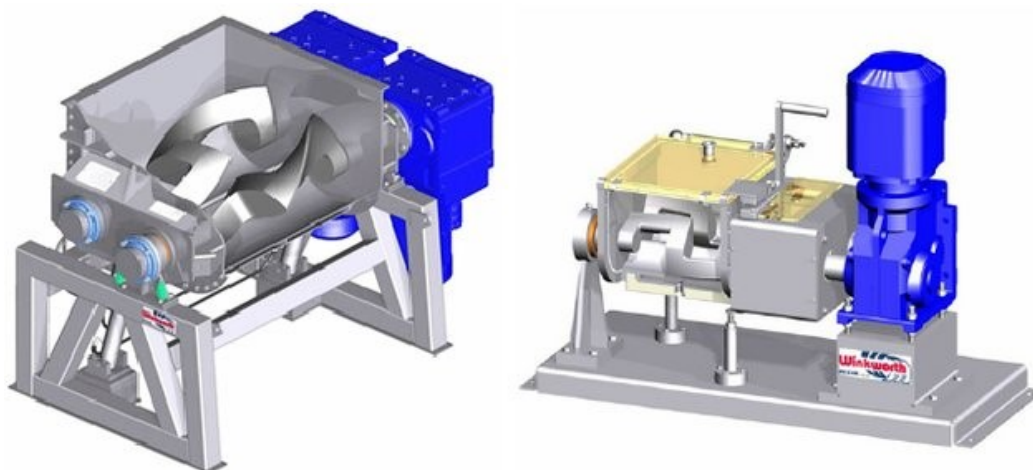
#### 1.3.2.4 ANORGANICKÉ SOLI

Vzhledem k vysoké chemické agresivitě hydroxidů, využívaných k vyplavování jader na bázi křemenného skla, je pro vyplavení jader z odlitků slitin hliníků zapotřebí zvolit jiné technologie. K tomu je z hlediska volby materiálu pojiv jader vhodné využít anorganických solí. Ty jsou bez problému rozpustné ve vodě, případně vyplavitelné vysokotlakým proudem vody. Pro splnění mnoha nároků kladených na jádra využívaná v technologii lití hliníkových slitin na vytavitelný model se nejvíce hodí využít chloridů alkalických kovů. Ty se mísí s keramickým ostřivem (nejlepších vlastností je dosaženo při užití  $\text{ZrSiO}_4$  a  $\text{SiO}_2$ ) a po lehkém navlhčení následně vysokotlakově lisují v jaderníku. Možné je i využití technologie warm box, kdy je zhuštění směsi krystalických solí s pojivem dosaženo vstřelením do teplého jaderníku. Taková jádra je zapotřebí chránit proti vlhkosti, které jsou vystaveny při obalování v keramické suspenzi nebo při vytavování voskového modelu v autoklávu či bojlerklávu. K tomu se využívá ochranné vrstvy organické penetrace, která beze zbytku vyhoří při vyžehání skořepiny. Přesto je vzhledem k náchylnosti na atmosférickou vlhkost vhodné jádra neskladovat déle, než je nezbytně nutné. [34, 35, 36, 37]

#### 1.3.3 PŘÍPRAVA KERAMICKÉ SUSPENZE

Homogenizaci v rámci přípravy keramické směsi lze provádět v různých mísičích, nejčastěji v bubnových. Na obr. 10 jsou bubnové sigma mísiče s lopatkami ve tvaru Z výrobce Winkworth. Nejprve se do mísiče vyhřátého na 80-100°C přidá požadovaná směs pojiv a po jejím natavení se přisype keramické ostřivo. Poměr pojiva ku keramickému prášku bývá většinou 1:5. Homogenizace směsi probíhá 2-4 hodiny. Směs pojiv a ostřiv musí být na konci procesu dokonale promísená. Nedokonale homogenizovaná a hrudkovitá keramická suspenze by měla negativní vliv na vlastnosti keramické suspenze. Došlo by ke zhoršení viskozity směsi a tudíž zabíhavosti ve formě. Negativní dopad by zaznamenala i kvalita textury povrchu keramického jádra. Po homogenizaci keramické směsi následuje její vakuování za účelem eliminace nežádoucích vzduchových bublin, které by zapříčinily zhoršení technologických vlastností. Přítomnost vzduchu

v keramické suspenzi představuje riziko pórovitosti či nedokonalého plnění dutiny formy. Takto namísenou keramickou suspenzi lze udržovat po libovolně dlouhou dobu, pouze je zapotřebí udržovat teplotu nad teplotou tuhnutí pojiva a konstantním promícháváním předcházet sedimentaci.



Obr. 10: bubnové mísiče Winkworth [38]

#### 1.3.4 TVAROVÁNÍ KERAMICKÉHO JÁDRA

Keramický materiál, nebo keramická suspenze se do syrového surového tvaru, tzv. green body tvaruje několika možnými způsoby, hlavními skupinami metod jsou metody suché, metody mokré, plastické tvarování a tvarování bez forem, do níž spadá rapid prototyping. Konkrétní metody se z hlediska vlastností výrobku, které to umožňují, liší v manipulační pevnosti, tvarové komplexnosti, relativní hustotě a přesnosti rozměrů a tvaru.

##### 1.3.4.1 SUCHÉ METODY

###### UNIAXIÁLNÍ LISOVÁNÍ

Jde o nejjednodušší ze suchých metod tvarování keramických těles. Keramický prášek je v dutině formy stlačen v jedné ose, čímž dojde ke zhutnění a vytvarování keramického polotovaru. Jde o jednoduchou metodu, která se hodí pouze pro tvarově jednoduchá keramická jádra, přičemž je nutno počítat s omezenou homogenitou zhutnění tělesa. [10]

###### IZOSTATICKÉ LISOVÁNÍ

Jedná se o něco komplexnější metodu ze skupiny suchého tvarování, při které je stlačení vyvoláno ze všech směrů, neboť je tlak vyvoláván kapalinou. Průběh spočívá v uzavření keramického prášku uvnitř gumové formy. Ta se následně vakuuje pro vznik předběžného tvaru tělesa, poté je forma stlačena hydraulickou kapalinou do finální podoby. Výhodou je dosažení vysoké homogenity stlačení tělesa, nevýhodou komplikovaná příprava formy a těžko předvídatelné chování pružné formy. Umožňuje přípravu tvarově jednoduchých výrobků. [10]

#### 1.3.4.2 MOKRÉ METODY

##### SLIP CASTING

Principem je nalití keramické suspenze skládající se nejčastěji z keramického prášku a vody do porézní formy. Dojde k vsáknutí vody do porézní formy, přičemž na stěnách zůstane zhutněná vrstva keramického prášku. Syrový, dutý polotovar se z formy vyjímá po vylití nadbytečné keramické suspenze vkládá do pece k vypálení. Výhodné na této metodě je, že ji lze automatizovat a že je poměrně časově efektivní. Nicméně nevýhodné na ni je opět, že nenabízí možnost komplexních tvarů výrobků. [10]

##### GEL CASTING

Gel casting je metodou, při níž se do keramické suspenze přidávají monomery a tvrdidla rozpuštěné ve vodě. Taková směs po nalití do jaderníku ztuhne vlivem tvorby gelového síťoví, které uzavírá keramické částice a drží požadovaný tvar. Takové syrové jádro se po odlití a vytužení gelu suší. Nakonec se jádro vypaluje v žíhací peci. [10]

##### METODA SHAW

Metoda Shaw je obdobně jako gel casting metoda výroby keramických jader odléváním keramické suspenze do trvalých jaderníků. Keramickou suspenzí se v tomto případě rozumí tekutá směs keramického materiálu s pojivem, kterým je obvykle kapalné medium na bázi etylsilikátu. Ten se mísí s vodou a hydrolizačním katalyzátorem, kterým je kyselina, například HCl. Před litím se do keramické suspenze přidá malé množství gelačního činidla, které způsobí přeměnu tekutého solu na gel. Ihned po přidání gelačního činidla se směs odlévá do připraveného trvalého jaderníku. Po odlití a zgelování se jádro vytáhne z formy a zapálí, aby došlo k vyhoření všech těkavých látek. Nakonec se takové jádro vypaluje v žíhací peci. [39]

##### UNICAST

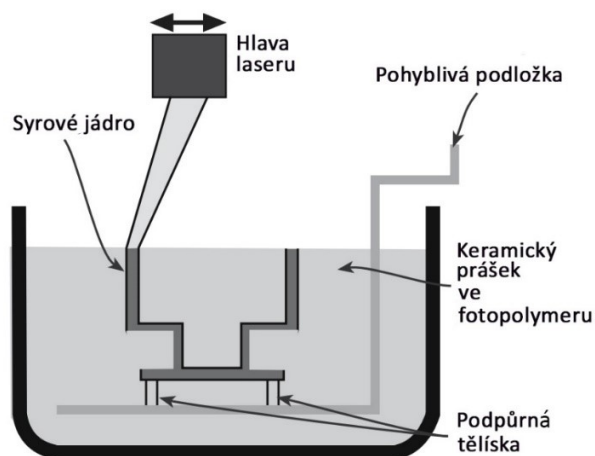
Unicast je metoda odlévání keramických jader podobná metodě shaw. Rozdílem od ostatních metod je, že se gelační proces nezastavuje dehydratací nebo zapálením, nýbrž chemicky. Uplatnění je obdobné jako u gel castingu nebo shaw processu, tudíž výroba tvarově složitějších odlitků jako jsou oběžná kola, čerpadla, ventily a další výrobky s vnitřní dutinou, u níž jsou vysoké požadavky například na texturu jejího povrchu. Nevýhody těchto procesů jsou taktéž podobné, tedy ve smrštění gelu při tužení a keramického materiálu při vypalování, tudíž riziko vzniku prasklin. [39]

#### 1.3.4.3 TVAROVÁNÍ BEZ FOREM

##### SLS 3D TISK

Výroba keramických jader 3D tiskem metodou SLS (Selective Laser Sintering) je moderní a progresivní aditivní technologie spadající do kategorie rapid prototypingu. Účel rapid prototypingových metod je rychlá produkce kusových jader bez nutnosti vytvářet pro každý výrobek speciální formu. Princip SLS 3D tisku výrobků z keramického materiálu (obr. 11), je obdobný jako u SLS 3D tisku z polymerů. Na podložku, pohyblivou ve směru osy Z se nasype směs

keramického prášku a fotopolymery, přičemž hlava s laserem se pohybuje v osách X a Y nad podložkou a postupně, vrstvu po vrstvě vytváří plošný obraz tvořící řez vytvářeného tělesa, což při pohybu podložky ve směru Z nakonec utvoří požadované těleso. Mezi každou vrstvou je doplněn keramický materiál dávkovacím zařízením, např. válečkem. Výhodou je rychlé převedení tvarově komplexního CAD modelu do hotového jádra, přičemž nevýhody jsou spojené s fotopolymery jakožto pojivy, u nichž mohou vzniknout komplikace v rámci jejich odstraňování. 3D tiskem lze vytvářet keramická jádra tvarů, které by běžně nebyly jinak vytvořitelné kvůli limitaci potřeby rozevratelné formy. Evidentní nevýhodou všech metod 3D tisku je skutečnost, že se nehodí pro velkosériovou výrobu. [10]



Obr. 11: Schéma SLS 3D tisku [5]

### 3D TISK/LEPENÍ POJIVEM

Vědci z MIT vyvinuli metodu výroby keramických jader pro využití v technologii lití na vytavitelný model, která je principiálně podobná SLS 3D tisku, přičemž je u ní hlava laseru nahrazena klasickou ink-jet tiskovou hlavou. Tato hlava dávákuje na požadovaná místa spojení pojivo, přičemž je celý výrobek na konci procesu podroben vytvrzení pojiva při cca 120°C po dobu 2 hodin. [40]

### KLASICKÝ 3D TISK

Klasického 3D tisku plastových materiálů lze v rámci metod rapid prototypingu uplatnit tvorbou prototypu jádra 3D tiskem z plastu a jeho následným využitím k tvorbě pružné silikonové formy do které lze poté keramické jádro odlévat. Odlévání je vhodné provádět co nejrychleji do předehřáté formy na teplotu kolem 40°C, přičemž je vhodné během lití využít vibrací na formu pro zajištění optimálního zaběhnutí dutin formy. Materiálem formy může být kupříkladu lukopren. U takto gravitačně litých jader lze předpokládat problémy při tvorbě tvarově komplikovanějších jader.

#### KERAMICKÁ STEREOLITOGRAFIE

Stereolitografie je rapid prototypingový proces při kterém k vytváření různých objektů dochází za pomoci postupného vytvrzování fotopolymerů díky působení záření různých vlnových délek, nejčastěji UV laserem. V případě aplikace keramických materiálů je tekutý fotopolymer nahrazen keramickou suspenzí s fotopolymerem. Koncentrací záření na jedno místo dojde ke vzniku zčásti vytvrzeného polymeru. Postupným vytahováním z lázně keramické suspenze s fotopolymerem se na takto vzniklou vrstvu nanáší další vrstvy. Výhody jsou obdobné jako u dalších metod rapid prototypingu keramických jader. [41]

#### 1.3.4.4 PLASTICKÉ TVAROVÁNÍ

##### VYTLAČOVÁNÍ

Metoda zpracování keramických materiálů vytlačováním se hodí pro ta keramická jádra, která jsou svým tvarem konstantního průřezu a mají případně velký poměr délky ku průměru. Principelně se jedná o protlačování keramické suspenze obdobného složení jako u injekčního vstřikování skrz tzv. lamač, což je mřížka určitého profilu, rozdělující zplastizovaný materiál na požadovaný tvar. [10]

##### INJEKČNÍ VSTŘIKOVÁNÍ

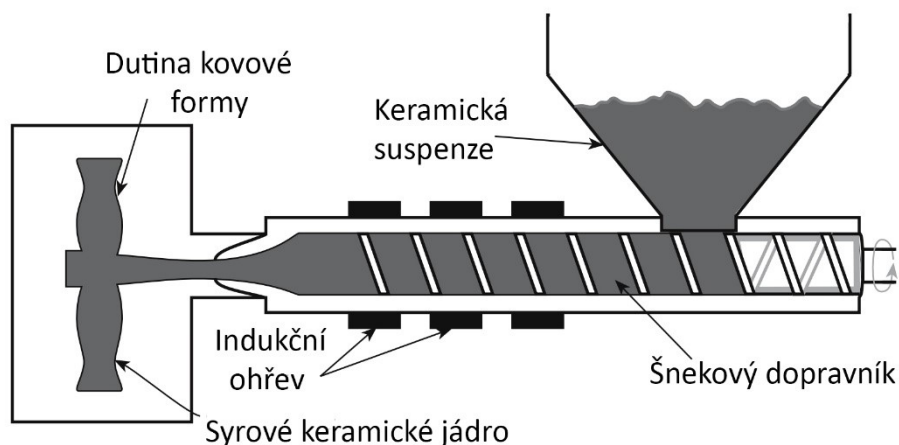
Technologie injekčního vstřikování keramické hmoty do kovových forem se principiálně odvíjí od technologie vstřikování plastů. Vstřikované látky v obou těchto technologiích je možné klasifikovat jako neneutronovské, pseudoplastické tekutiny. To znamená, že jejich viskozita klesá s rychlostí smykové deformace, tudíž čím větší je síla působící na tuto kapalinu, tím snáz bude téct. Této skutečnosti se využívá v technologii vstřikování keramických materiálů (CIM), kdy tlak vyvolaný pístem nebo dopravníkem lisu ztekucuje keramickou suspenzi a napomáhá tak dokonalému vyplnění všech dutin formy. Keramickou suspenzí je v tomto případě směs jemného keramického prášku a pojiv namísená v mísiči.

Z mísiče je keramická suspenze přesunuta do zásobníku keramické hmoty ve stroji. Zde je směs dále udržována na takové teplotě, aby nedošlo ke ztuhnutí pojiva a zároveň homogenizována pro zamezení vzniku sedimentace.

V praxi se používají dva typy vstřikovacích lisů, horizontální šnekové lisy a pístové vstřikolisy.

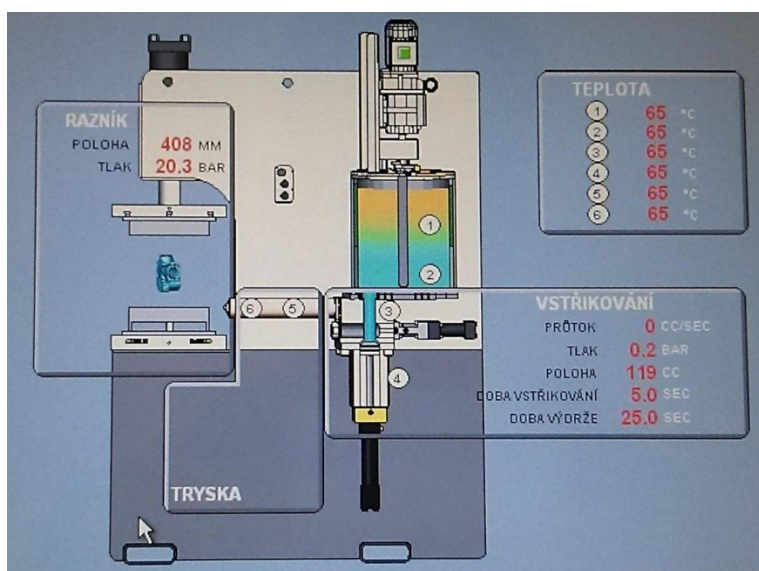
Horizontální šnekový lis (obr. 12) dopravuje materiál pomocí šnekového dopravníku. Ten keramickou směs zároveň průběžně homogenizuje a hněte pro případné odstranění bublin a zahřívá vlivem třecího tepla vzniklého mezi materiálem a šnekovým dopravníkem. Oproti pístovému vstřikolisu dosahuje šnekový lis menších výstupních tlaků na trysce.





Obr. 12: Schéma horizontálního šnekového lisu [10]

Pístový vstřikolis (obr. 13) se využívá převážně ve formě s rámem tzv. ve tvaru "C". Hlavním rozdílem je, že zde šnekový dopravník dávkuje přesné množství keramické suspenze do pracovního válce stroje. Ve válci je z hmoty nejprve vytlačen přebytečný vzduch a posléze je pístem keramická suspenze protlačena tryskou do dutiny kovové formy.



Obr. 13: Schéma vstřikovacího lisu MPI SA56-50-27 [42]

Vstřikolisy jsou vybaveny tepelnou jednotkou, která ve válci dohřívá keramickou suspenzi na požadovanou teplotu. V rámci řídicí jednotky lze na vstřikolisech měnit vstřikovací parametry jako jsou: průtok materiálu tryskou, rychlost plnění formy, vstřikovací tlak, časovou prodlevu a velikost dotlaku. Tyto parametry lze korigovat i v souvislosti s jednotlivými fázemi vstřikovacího procesu. Kupříkladu lze v počáteční fázi nastavit vysoký průtok a nižší tlak a ve fázi závěrečné



průtok snížit na minimum a tlak zvýšit. Správná optimalizace vstřikovacích parametrů je pro tvorbu bezvadných keramických jader stěžejní. K této optimalizaci se vedle experimentálního přístupu využívá numerické simulace. Kovová forma a jádro v její dutině jsou ochlazovány vodou chlazenými deskami lisu. K intenzivnějšímu chlazení se mnohdy může přistupovat i tvorbou chladicích kanálků přímo v kovové formě. Vlivem této chladicí jednotky dojde během pár vteřin po vstříknutí keramické suspenze do dutiny formy k zatuhnutí pojiva. Poté má jádro už požadovanou manipulační pevnost a je vyjímáno z dutiny formy. V syrovém stavu je nicméně jádro velice křehké a proto je zapotřebí maximální obezřetnosti při jeho ručním vyjímání a další manipulaci.

Výhodou tvarování keramického materiálu injekčním vstřikováním je zejména možnost výroby tvarově vysoce komplexních jader. Zároveň je celý proces poměrně krátký, tudíž se tato metoda hodí pro velkosériovou výrobu. Tento způsob zpracování keramických materiálů je tedy hlavním řešením produkce keramických jader k výrobě chladicích kanálků v turbínových lopatkách. Nevýhodou tohoto procesu je přirozeně vysoká pořizovací cena vstřikovacího lisu a jednotlivých kovových forem. Náklady na formy jsou rovněž zvýšené vlivem vysoké abrazivity keramických částic v suspenzi, což znamená nižší životnost forem a zároveň vyvolává požadavek zakalené, tvrdší dutiny formy. [10, 42, 43]

### 1.3.5 VYTVRZOVÁNÍ KERAMICKÝCH JADER

#### 1.3.5.1 ODSTRAŇOVÁNÍ POJIVA ZE SYROVÝCH KERAMICKÝCH JADER

Před finálním vypálením keramických jader je z nich zapotřebí odstranit všechny látky, které do nich byly vpraveny pro zajištění jejich tvaru a manipulační pevnosti. To znamená pojiva a jiné aditivní látky. Proces odstranění pojiv před vypálením je důležitý, neboť by bez něj došlo při vypalování vzhledem k vypařování pojiv k poškození jader popraskáním či jinou vadou.

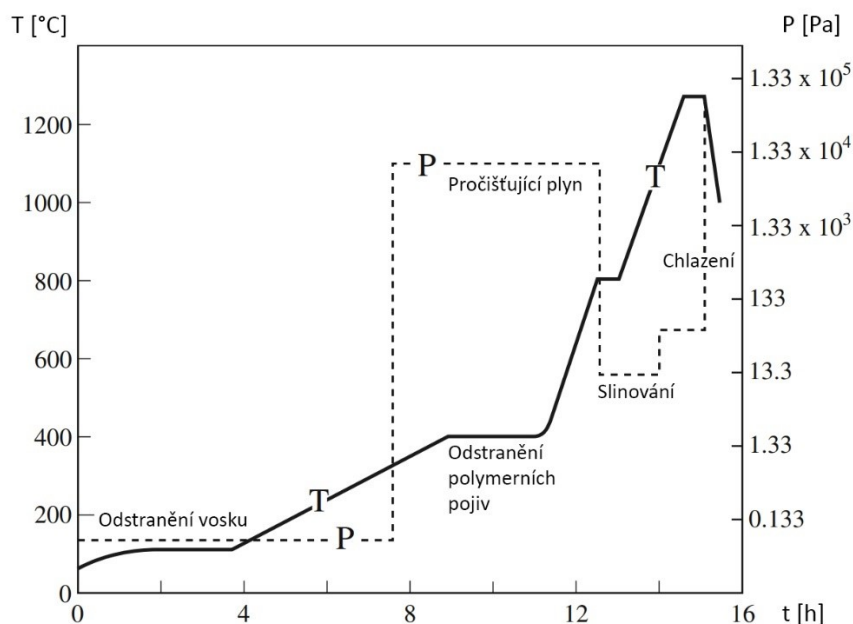
Nejpoužívanější metodou odstranění pojiv ze syrových jader je tepelná extrakce. Tepelná extrakce pojiv spočívá v pomalém vypařování pojiv za teploty pod teplotou vypalování keramického materiálu, ale nad teplotou vypařování pojivových materiálů. Proces se provádí v řízené atmosféře, oxidační, redukční nebo pod částečným vakuem. Jde o energeticky náročnou a dlouhodobou operaci, v případě jader s větší tloušťkou stěn může odstraňování pojiva trvat až několik týdnů.

Proces probíhá tak, že syrová jádra jsou nejprve uložena do žáruvzdorných boxů a zasypana kaolínovou moučkou, která má vyšší slinovací teplotu než materiál keramického jádra. Tyto žáruvzdorné boxy se umísťují na vozík a zavážejí do pece. Kaolinová moučka působí jako tvarová podpora pro keramická jádra v žáruvzdorných boxech a fixuje jejich tvar při vypařování pojiva. Mezi jednotlivými částicemi moučky mohou procházet plyny a je tedy umožněno vypařování pojiv z jader. Je důležité, aby proces odstraňování pojiv probíhal velice klidně a pomalu, neboť odvod spalin může probíhat pouze prouděním mezi jednotlivými póry a při příliš intenzivním zahřátí by mohlo dojít k poškození jader. Obdobně v materiálu nesmí být přítomny bubliny uzavřeného vzduchu ani shluky pojiva vlivem nedokonalého namísení keramické suspenze. Došlo by totiž k expanzi vzduchu v bublinách a porušení celistvosti jader vlivem vzniku prasklin. Přítomnost shluků pojiv v keramickém jádře nese stejné riziko jako vzduchové bubliny vzhledem k prudkému vývinu plynů a jejich expanzi. Pecí se mnohdy prohání plyn pod tlakem -

tento pročišťovací plyn má za účel spolu s odsáváním snáz očistit atmosféru pece od splodin pojiv. [44]

### 1.3.5.2 VYPALOVÁNÍ KERAMICKÝCH JADER

Ihned po dokončení procesu odstranění pojiva z těles syrových keramických jader následuje jejich vypálení. Vypalování keramických jader je rovněž energeticky náročná operace, kdy jsou žáruvzdorné boxy s keramickými jádry vystaveny vysoké teplotě pohybující se kolem slinovací teploty hlavní složky keramického jádra. To znamená přibližně 1200°C pro keramická jádra z křemenného skla, přičemž například pro jádra z oxidu yttritého je zapotřebí mnohem vyšší teploty vypalování, kolem 1700-2000°C. Výpal keramické hmoty je proces, při kterém dochází ke shlukování a zhutnění keramických částic. Keramické jádro tudíž podstupuje smrštění. Doba výpalu se pohybuje v rozmezí desítek hodin. Nastavení teplotního režimu výpalu (plynulost, výdrž, ochlazování, atd.) se volí v závislosti na požadovaných vlastnostech keramických jader jako jsou míra smrštění, pevnost a vyluhovatelnost. U jader z křemenného skla se monitoruje množství vzniklého cristobalitu. [10]



Obr. 14: Příklad vytvrzovacího cyklu:  $T$  – teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ],  $P$  – tlak pročišťujícího plynu [ $\text{Pa}$ ],  $t$  – čas [ $\text{h}$ ] [10]

Hnací silou slinovacího procesu keramického materiálu je tendence systému zmenšit celkovou povrchovou energii. K tomu dochází zmenšením energeticky nevýhodného fázového rozhraní tuhá fáze – plyn přechodem na rozhraní tuhá fáze – tuhá fáze. K tomuto úkonu dochází v materiálu keramických jader difuzními pochody. Slinovací proces při vypalování jader probíhá v několika etapách (obr. 15).

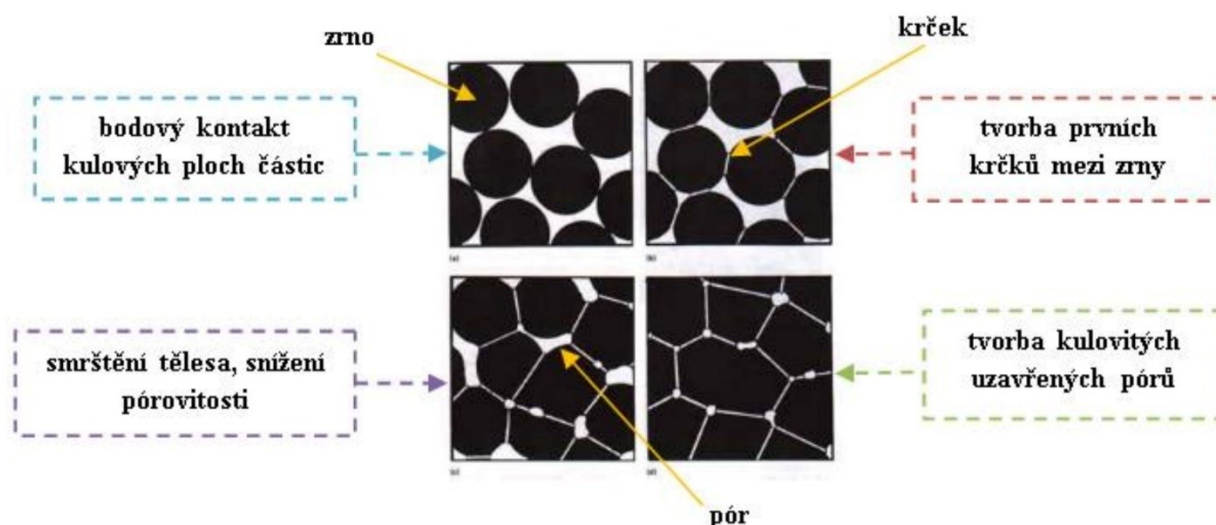
V první etapě dochází k vzájemnému přeuspořádání keramických částic a vzniku krčků v místech kontaktů jednotlivých částic. K přeuspořádání částic dochází mírným pohybem či

natáčením sousedících částic s tendencí zaujmoutí takové vzájemné pozice, kdy mezi sebou mají maximální počet kontaktních bodů.

V druhé etapě slinování se krčky mezi jednotlivými částicemi zvětšují a snižuje se porezita. Kulaté částice postupně hranatí až do bodu, kdy dochází k uzavírání pórů v rozích částic. Dochází ke značnému smrštění keramického jádra a nabytí jeho mechanické pevnosti. Keramické jádro dosahuje relativní hustoty 65-90 %.

Třetí etapa slinování dokončuje slinovací proces, v rámci ní se zcela uzavírají póry mezi nimi, smrštění pokračuje v méně významné míře a relativní hustota roste nad 90 %.

Pokud slinovací proces pokračuje dále, případně roste slinovací teplota, dojde k hrubnutí zrn. Keramická jádra hrubozrné struktury jsou již nežádoucí z důvodu absence porezity, příliš velkého smrštění a podpoře šíření poruch s tím spojených. [37]



Obr. 15: Etapy slinovacího procesu [45]

## 1.4 ÚPRAVA HOTOVÝCH JADER

### 1.4.1 OBRÁBĚNÍ KERAMICKÝCH JADER

V ideálním případě je požadovaného tvaru se splněními specifickými požadavky na rozměrové tolerance a patřičné textury povrchu dosaženo samotným tvarováním keramické suspenze. Nicméně v případě, kdy tohoto z nějakého důvodu nelze dosáhnout, lze vytvrzená keramická jádra obrábět. Obecně se obrábění využívá právě pro dosažení požadovaných rozměrových tolerancí, zlepšení kvality textury povrchu či opravy povrchových vad. Pochopitelně je výhodné pokud možno keramický výrobek obrábět za syrova, oproti obrábění vypáleného tovaru se dosahuje až desetinásobného zrychlení procesu a dvacetinásobného snížení ceny vlivem ušetření na životnosti drahých nástrojů.

Obrábění keramických materiálů je všeobecně finančně nákladná operace a představuje významnou část celkové ceny keramického jádra. Z toho důvodu je žádoucí požadavek obrábění obejít. Samotné obrábění keramických materiálů je obtížné pro jejich vysokou tvrdost a křehkost. Tato skutečnost sebou přináší značné náklady na obráběcí nástroje, kdy jsou mnohdy zapotřebí diamantové břitové destičky. V případě užití běžných břitových destiček lze počítat s jejich nízkou

životností. Zároveň jsou obráběcí operace náročné časově vzhledem ke křehkosti keramického materiálu a jeho náchylnosti k uštípnutí.

Běžně prováděnými obráběcími operacemi je broušení, lapování, pískování a obrábění vodním paprskem.

Obrábění vodním paprskem využívá vysokotlakého (až 400 MPa) čerpacího tlaku k transportu abrazivních částic brusiva vodním paprskem směrem k povrchu keramického jádra. Tato metoda nabírá na popularitě jako varianta rychlé úpravy tvarů výrobků z keramického materiálu. [10]

#### 1.4.2 IMPREGNACE KERAMICKÝCH JADER

Obecně využívanou metodou pro zlepšení a optimalizaci vlastností za pokojových a zvýšených teplot hotových keramických jader je jejich impregnování. Impregnace zpravidla probíhá za atmosferického tlaku ponořením hotového jádra do impregnačního média po určený časový interval. Nicméně je možné impregnaci pro zlepšený účinek provádět i ve vakuu. Podstatou impregnace je nasycení povrchových pórů impregnační látkou za účelem zvýšení mechanických, případně fyzikálních vlastností jádra. Impregnační média mohou být různá, kupříkladu močovina, pryskyřice a vodní skla.

Patent [46] popisuje metodu impregnace využívající jako médium vodný roztok vodou rozpustné fenolformaldehydové pryskyřice. Po impregnaci je vzorek vložen do pece o teplotě 150-200°C pro patřičné vpravení pryskyřice do vzorku. Tento postup nicméně autoři popisují jako nevyhovující vzhledem k vodě rozpustnému charakteru pryskyřice, která činí impregnované jádro náchylné na vlhkost. Atmosférická vlhkost tedy způsobuje degradaci zpevňujícího efektu. U jader impregnovaných fenolformaldehydovou pryskyřicí se rovněž vyskytuje riziko rozptýlu rozměrů jádra během intervalu v peci. Nevýhodou této pryskyřice je rovněž nepříznivý dopad na životní prostředí. Autoři proto tedy popisují i jiný impregnační postup, využívající jako médium vodného roztoku vodou nerozpustného polymeru. U této impregnační metody popisují vyšší pevnostní nárůst oproti předchozí metodě. Navíc si jádra tuto pevnost lépe udrží v přítomnosti atmosférické vlhkosti. Ve vodě nerozpustný polymer se volí například ze skupiny akrylátů, styrenbutadienů, polyvinylacetátů, styrenakrylů, vinylacetátakrylů, vinyl-vinylidenchloridů, epoxidů, polyvinylbutyrolů, polyurethanů a dalších ve vodě nerozpustných polymerů.

Další možností impregnace je máčení surových, předslinovaných jader ve vodních sklech, jejich opakované sušení a znovu máčení před konečným vypálením. [22] V článku [11] je popsáno, že impregnace jádra z oxidu hlinitého vodním sklem zvýší za využití slinovací teploty 1500°C pevnost v ohybu při 1550 °C ze 2 MPa na 5 MPa, přičemž zároveň dojde ke snížení creepové deformace za totožné teploty z 10 mm na 2 mm. Na snížení creepové deformace má vliv počet impregnačních cyklů, přičemž koncentrace impregnační látky v médiu přílišný vliv nemá. Autoři se v článku zabývají metodou vakuové impregnace pro zvýšení pevnostních charakteristik jader z oxidu hlinitého obsahující oxid yttritý. Tímto procesem je dosaženo více YAG složky na okraji jádra, která zamezí pohybu částic s nízkou teplotou tání. Dojde k utvoření spojitých systémů, které zabraňují růstu trhlin, což vede ke zlepšení pevnostních vlastností za vyšších teplot. Čím více nanočástic oxidu yttritého bylo ve vzorku, tím vyšší byly pevnostní vlastnosti za vysokých teplot.

### 1.4.3 POVLAKOVÁNÍ KERAMICKÝCH JADER

Tavení a lití reaktivních kovů, jako je titan nebo slitiny titanu, je obtížné kvůli afinitě reaktivních kovů k prvkům, jako jsou kyslík, dusík a uhlík. Mezi tyto reaktivní kovy patří například: titan, zirkonium, hliník, lithium a jejich slitiny a slitiny obsahující větší podíl yttria či kovů vzácných zemin. Problematický je ale i kupříkladu uhlík samotný, mnohdy rovněž obsažen v superslitinách, neboť může reagovat s oxidem křemičitým. Při zvýšených teplotách mají reaktivní kovy tendenci reagovat s téměř čímkoliv co obsahuje takové prvky. Například při zvýšených teplotách během lití, tuhnutí a ochlazování reaguje slitina Ti-6Al-4V s kyslíkem a / nebo většinou oxidické keramiky za vzniku povrchové vrstvy obohacené kyslíkem. Tato povrchová vrstva, běžně označovaná jako  $\alpha$ , může být křehká, a proto je škodlivá pro mechanické vlastnosti odlitku a musí tedy být odstraněna. Vzhledem k vysokému obsahu reaktivních prvků v superslitinách využívaných k lití turbínových lopatek je k předcházení zmetkovitosti odlitků zapotřebí potlačit reakce mezi složkami keramického jádra a roztavené superslitiny. Z praktických a ekonomických důvodů je nejpoužívanějším materiálem pro keramická jádra již zmiňované křemenné sklo. Z hlediska reaktivnosti je křemenné sklo materiál, který je při kontaktu se slitinami obsahujícími reaktivní prvky termodynamicky nestabilní. Při kontaktu roztavených slitin obsahujících tyto prvky s jádrem z křemenného skla tedy dochází k reakci, při které  $\text{SiO}_2$  reaguje s reaktivním kovem za tvorby křemíku a oxidů příslušných reaktivních kovů. Problémem je, že tyto oxidy mohou zasahovat do odlitku, způsobují tak nežádoucí újmu na kvalitě. Kupříkladu už při lití superslitin obsahujících i pouze 0,3 – 2 % zirkonia či hafnia na keramická jádra z křemenného skla může dojít k velkým problémům, kterým lze předejít povlakováním těchto keramických jader před litím. Navíc může při redukci  $\text{SiO}_2$  dojít k tvorbě  $\text{SiO}$ , jenž bude při podmínkách lití, tj. konkrétních tlacích a teplotách lití na vytavitelný model, v plynné fázi. To může mít za důsledek vznik bublinových vad v odlitku. Účely povlakování jsou tedy následující: zlepšení kvality povrchu vnitřních chladicích kanálků turbínových lopatek tak, aby došlo k nárůstu jejich výdrže v extrémních provozních podmínkách, minimalizace defektů vzniklých vlivem reakcí na rozhraní tekutý kov – keramické jádro při lití, snížení ochuzení struktury odlitku o reakční kovy v okolí kontaktu s keramickým jádrem, přičemž toho všeho má být dosaženo bez snížení odstranitelnosti jádra z dutiny hotového odlitku. [2, 47]

Při lití na vytavitelný model s keramickými jádry byla reaktivita kovu tradičně snížena nebo eliminována povlakováním keramického jádra užitím materiálů pro povrchovou vrstvu jako jsou uhlík či grafit, vysokoteplotní oxidy, žáruvzdorné kovy, halogenidy nebo samotné reaktivní kovy. Tyto tradiční metody povlakování jsou obvykle drahé, složité nebo dokonce potenciálně nebezpečné, například když se jako povlakový materiál používají radioaktivní materiály, jako je například  $\text{ThO}_2$ . Kromě toho je tyto tradiční materiály obtížné spolehlivě nanášet, často vyžadují vytvrzování a předehřívání ve specifické atmosféře a nakonec je i u těchto materiálů stále značné riziko kontaminace materiálu jádra. Z hlediska požadavků na vlastnosti povlaků je kromě inertnosti materiálu důležitá patřičná přilnavost k povrchu keramického jádra. Aby bylo ukotvení povlaku na povrchu jádra úspěšné, je zapotřebí zajistit čistý a odmaštěný povrch keramického jádra od nečistot a oxidů. Keramická jádra lze před nanášením povlaku očistit například v acetonu ve vyhřívané ultrazvukové lázni. V dnešní době jsou nejpoužívanější povlaky z oxidu yttritového, zirkoničitého, případně hlinitého. Nanášení se provádí různými metodami, přičemž nejběžnější je naprašování a plasmové nastřikování. [47]

1.4.3.1 OXID YTTRITÝ  $Y_2O_3$ 

Autoři patentu O popisují metodu výroby ochranného povlaku na bázi oxidu yttritého. Využívají keramické suspenze skládající se z hrubších částic oxidu yttritého, pojiva nerozpustného ve vodě a dalších přídavných látek například pro úpravu viskozity či pro odpěnění. Takové pojivo má mít vysokou pevnost za nízkých i vysokých teplot. Vhodné je využití organokovu zahrnující kovový alkoxyd, chelát nebo obsahující smíšené alkoxyd-chelátové ligandy. Výhodnými organokovovými látkami použitelnými v metodě předkládané autory jsou křemíkové alkoxydy a cheláty alkoxydu titanu. Dalšími vhodnými látkami jsou organokovovy zirkonia, hliníku, yttria a kovů vzácných zemin. Z hlediska formy nanesení této keramické suspenze pro tvorbu povlaku autoři uvádějí možnost využití běžných metod jako je nastříkání aerosolovým rozprašovačem či máčení jádra do keramické suspenze. Jádra mají po nanesení povlaku být vypálena v peci při teplotách 1100-1300°C po dobu aspoň 1 hodiny. Výsledky autoři demonstrují na příkladě odlití vzorků ze slitiny Ti-6Al-4V využívající jádra s různými druhy povlaků. U vzorků byla změřena hloubka vrstvy  $\alpha$ , přičemž jako srovnávací výchozí hodnoty je využito  $\alpha$  vrstvy vzniklé u odlitku s povlakem jádra ze zirkonie ( $ZrO_2$ ) a 30 % silikagelu jako pojiva. Srovnání je uvedeno v tab. 1. [47]

ID	Povlak (materiál / pojivo) <sup>+</sup>	Metoda aplikace	Vytvrzení povlaku <sup>**</sup>	Vytvrzení skořepiny <sup>**</sup>	Průměrná redukce α vrstvy vs. 1 [%] <sup>*</sup>
1	ZrO <sub>2</sub> / 30 % silikagel	PS	1000°C/1h	1000°C/1h	Srovnávací hodnota
2	ZrO <sub>2</sub>	CVD	Žádné		-14
3	HfO <sub>2</sub>				12
4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ethyl silikát (13 % hm. SiO <sub>2</sub> )	Máčení	1000°C/1h		87
5		PS	1120°C/1h		55
6			1230°C/1h		89
7			1340°C/1h		91
8			1340°C/1h		86
9		PS (2 nástřiky)	1230°C/1h		87
10		PS	Žádné	1230°C/1h	34
11					70
12	TiN / 30 % silikagel	Máčení	1000°C/1h/Ar-5 % H <sub>2</sub>	1000°C/1h/Ar-5 % H <sub>2</sub>	33
13	PS	22			
14	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ethyl silikát	Máčení	1230°C/1h	1000°C/1h	-31
15	MgO / ethyl silikát				2
16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	APS			98

\* Průměrná hodnota tloušťky vrstvy  $\alpha$  ze 7 sekcí (záporná hodnota znamená zvětšení vrstvy)

\*\* Není-li uvedeno jinak, je atmosférou ování vzduch

PS: Aerosolový rozprašovač

CVD: Chemická depozice z plynné fáze

APS: atmosférické plazmové stříkání

<sup>†</sup> Všechna ethyl silikátová pojiva obsahují zhruba 13 % hm.  $SiO_2$

Tab. 1: Tabulkové srovnání redukce průměrné tloušťky  $\alpha$  vrstvy u různých druhů povlaků s povlakem č. 1 [47]



Z tabulky je jasně vidět, že povlaky založené na oxidu yttritím jsou oproti ostatním povlakům zahrnutým v příkladě uváděném autory lepší z hlediska jejich schopnosti zabránit reakci jádra s tekutým kovem. Oxid yttritý má ve srovnání s ostatními chemicky odolnými keramickými materiály, jako jsou  $ZrO_2$  či  $Al_2O_3$  nejnižší standardní volnou entalpii tvorby oxidu na mol kyslíku, to znamená, že je ze všech materiálů chemicky nejodolnější, a proto se nejvíce hodí pro tvorbu ochranných povlaků pro zamezení reakcí na rozhraní tekutý kov – keramické jádro.

#### 1.4.3.2 METODY NANÁŠENÍ POVLAKŮ NA POVRCH KERAMICKÝCH JADER

Keramickou suspenzi pro tvorbu ochranného povlaku na povrchu keramických jader lze nanášet několika způsoby. Těmi klasickými, nejjednoduššími, jsou:

- natírání povlakovací suspenze štětcem,
- máčení keramického jádra v lázni povlakovací suspenze,
- nastříkání keramické suspenze na povrch keramického jádra aerosolovým rozprašovačem.

V případě těchto druhů povlakování se nanáší několik vrstev přičemž každá vrstva se zvlášť suší. Sušení probíhá buď na vzduchu za pokojových teplot přibližně 5 hodin dle druhu povlakovací suspenze a tvarové složitosti jádra, nebo v peci při teplotě přibližně 100 °C a času kolem 2 hodin. Při povlakování pórovitých keramik štětcem může nastat komplikace vlivem rychlého vsáknutí rozpouštědla nebo pojiva povlaku. To způsobí, že povlak nepůjde rovnoměrně rozetřít. Takové komplikaci lze předejít navlhčením povrchu keramického substrátu před nanášením povlaku.

Při povlakování syrových jader může dojít k nežádoucím reakcím mezi pojivem jádra a povlaku. Tyto reakce mohou způsobit, že se vzniklý povlak bude otírat nebo odlupovat od povrchu jádra. To může nastat jak po vysušení, tak po vytvrzení. Této komplikaci lze předejít vypálením keramických jader před povlakováním.

Povlakování keramických jader namáčením v povlakovací suspenzi se většinou nedoporučuje. Metoda namáčení produkuje nadměrně tlustou, nerovnoměrnou vrstvu povlaku, která má mnohdy tendenci praskat při sušení a odlupovat se po vypálení.

Dalšími, o něco sofistikovanějšími, metodami nanášení povlaků jsou:

- metoda CVD, neboli chemická depozice z plynné fáze,
- metoda APS, což je zkratka pro tzv. atmosférické plazmové stříkání,
- máčení keramického jádra v lázni tekutého kovu.

#### POVLAKOVÁNÍ AEROSOLOVÝM ROZPRAŠOVAČEM

Nanášení ochranného povlaku na povrch keramického jádra aerosolovým sprejem spočívá v naplnění nádoby povlakovací suspenzí spolu s hnací látkou tak, aby byla pod tlakem. Po otevření ventilu nádoby je suspenze vytlačována ven malým otvorem, přičemž dojde k vytvoření aerosolu. Vlivem rychlého vypařování hnací látky vně nádoby dochází k jemnému rozptýlení vystřikované suspenze. Povlakovací suspenze je tvořena jemným práškem oxidické keramiky a pojivem. Pro dosažení povlaku požadované tloušťky je většinou zapotřebí více nástřiků, přičemž v případě využívání pojiva se mezi nástřiky jednotlivé vrstvy nechávají schnout na vzduchu při pokojové teplotě nebo v peci. Při nanášení povlaku sprejem je zapotřebí dodržovat pracovní postup takový, který zajistí vznik rovnoměrné vrstvy po celé ploše substrátu. Tím se myslí zejména

nanášení krátkými dávkami oproti kontinuálnímu sprejování, časté měnění úhlu sprejování, udržování patřičné vzdálenosti od substrátu, atd. [48, 49]



Obr. 16: Oxid yttritý v aerosolovém rozprašovači [50]

## CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE CVD

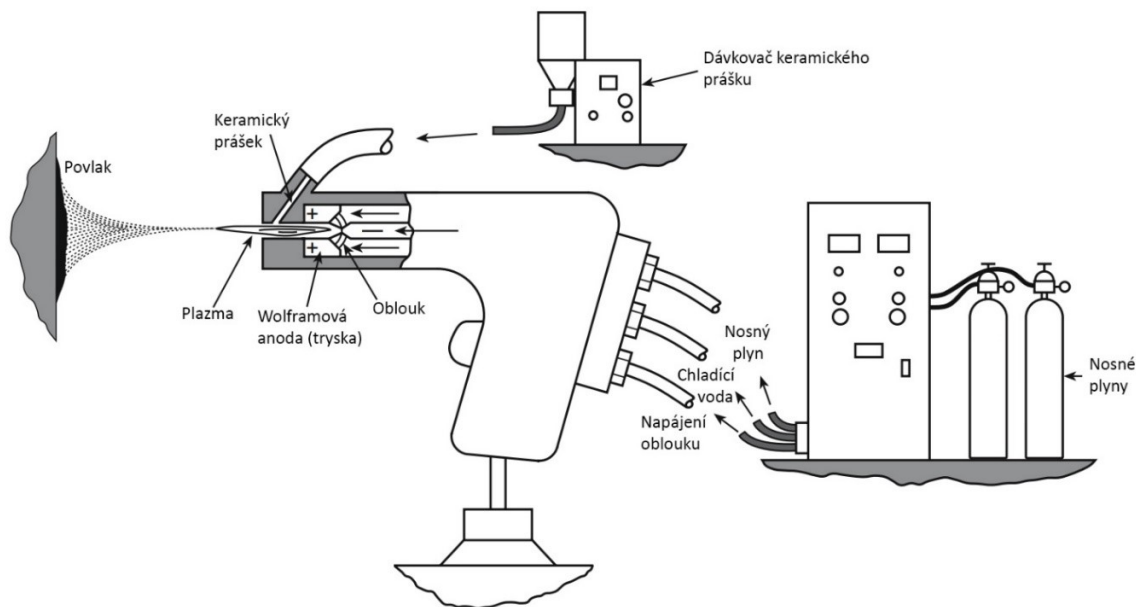
Nanášení povlaků na povrch keramických jader metodou chemické depozice z plynné fáze je chemický proces, při kterém je keramické jádro vystaveno účinkům těkavých prekurzorů, jež spolu na povrchu jádra reagují, případně se rozpadají. Výstupem této reakce je vznik tenké vrstvy požadovaného materiálu na povrchu keramického jádra. Jde o proces probíhající za vysokých teplot. V rámci reakcí dochází k uvolnění různých vedlejších látek, které se z prostoru, kde probíhá reakce odstraňují. Příklady prekurzorů pro tvorbu povlaku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jsou:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  a pro tvorbu  $\text{ZrO}_2$ :  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ . [51]

## ATMOSFÉRICKÉ PLAZMOVÉ STŘÍKÁNÍ APS

Atmosférické plazmové stříkání je poddruh aplikace ochranných povlaků plazmatickým nástřikem, kdy se celý proces provádí v uzavřené komoře obsahující definovanou plynovou atmosféru. Využívá se vakua nebo inertních plynů jako je například argon. Samotný plazmatický nástřik funguje na principu hoření elektrického oblouku mezi wolframovou katodou, která je chlazená vodou a měděnou anodou. Tato anoda s katodou jsou zároveň hořákem, tím prochází plazmový plyn, většinou argon, nicméně může jím být i hélium, vodík nebo dusík. Tento plazmový plyn se průchodem elektrickým obloukem ionizuje, přičemž jeho teplota se stává velmi vysokou,



pohybující se v rozmezí 10000-15000°C. Dávkovač práškového materiálu může být umístěn radiálně, hned za tryskou, případně axiálně, v trysce. Tímto dávkovačem je do plamene oblouku přiváděn jemný keramický prášek, jenž se v plameni oblouku ihned natavuje a je plynem urychlován na rychlost 200-300 m·s<sup>-1</sup> směrem k substrátu, kterým je v tomto případě keramické jádro.



Obr. 17: Schéma metody povlakováním plazmatickým nástřikem [10]

Rychlost částic a teplota ionizovaného plynu se odvíjí od druhu užitého plazmového plynu. Při dopadu natavených částic na povrch keramického jádra dojde k jejich zploštění a okamžitému ztuhnutí za tvorby požadovaného ochranného povlaku. K dosažení vysoce kvalitního nástřiku je důležité, aby byl prášek do plamene dodáván rovnoměrně a zároveň aby byl sám velmi jemný a pokud možno konstantní velikosti. Pro zamezení vzniku vad, kterými mohou být nenatavené částice, mezery v povlaku, nerovnoměrná tloušťka povlaku nebo trhliny v povlaku, je důležité, aby byly správně optimalizovány nástřikové parametry. Celý proces se v průmyslu automatizuje. Přestože jde o efektivní metodu depozice keramického povlaku, problematické je dosažení stejnoměrné tloušťky povlaků u tvarově složitých jader. [10, 52, 53]

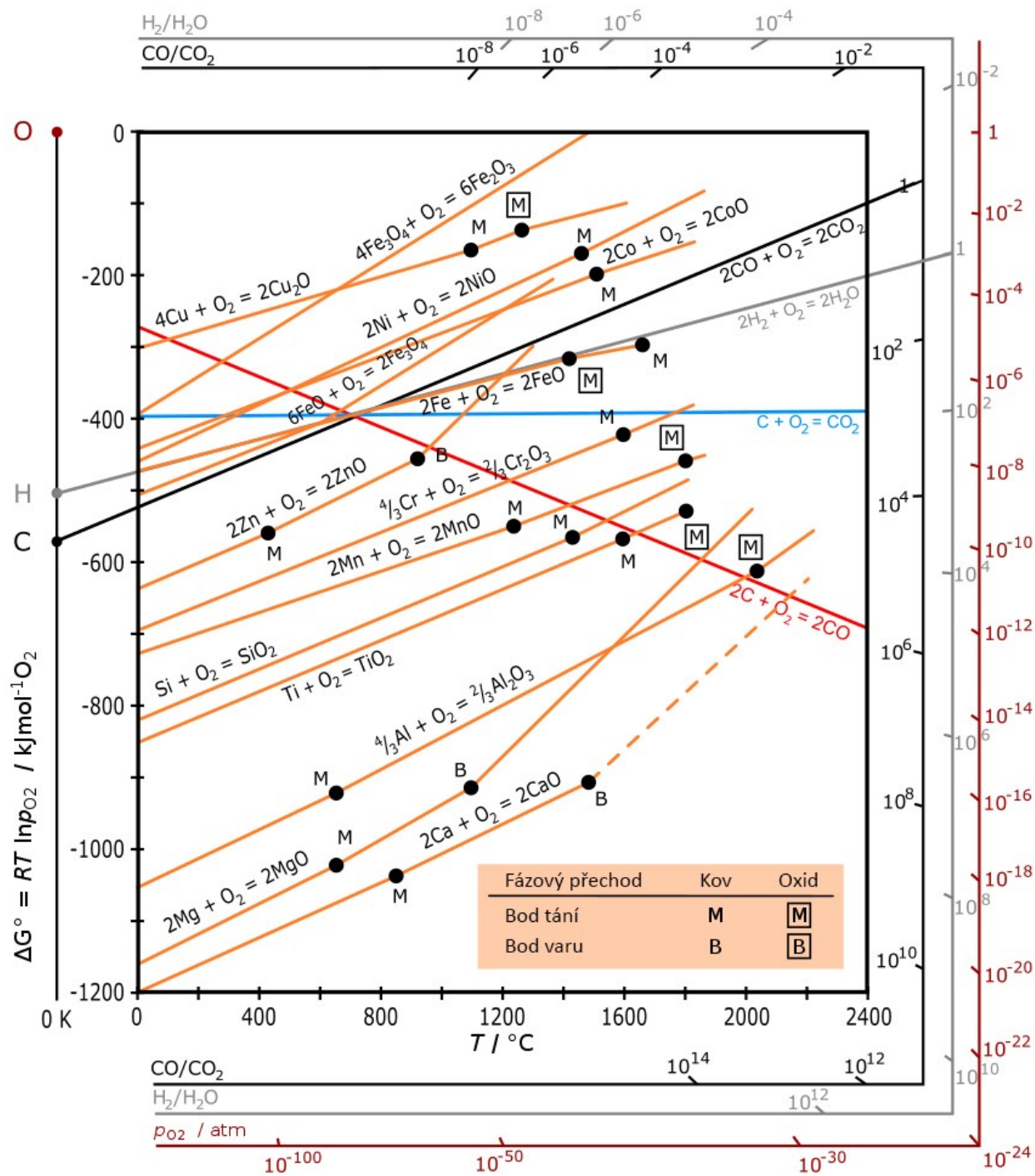
## MÁČENÍ V LÁZNI TEKUTÝCH KOVŮ

V patentu [2] je autory popisována metoda in situ povlakování keramických jader na bázi křemenného skla tenkou vrstvou nepropustné nereaktivní bariéry žáruvzdorného oxidu. Metoda povlakování zpracovaná autory spočívá v ponoření keramického jádra v lázni tekutých kovů skládající se ze základu nereaktivního nebo relativně neaktivního kovu, jako je nikl či kobalt a aspoň jednoho kovu, jehož standardní volná entalpie tvorby oxidu při 1260°C je menší než -670 kJ na mol kyslíku. Kovy splňující toto kritérium lze vyčíst z Ellinghamova diagramu, přičemž nejvhodnějšími jsou: hliník, hafnium, zirkonium a hořčík, nicméně lze využít i kovů vzácných zemin, zejména ceru, yttria či lanthanu. Přirozeně využití kovů škodlivých ve struktuře odlitku z

určité superslitiny, jako je olovo, cín, bismut či zinek, je nežádoucí. Optimálních výsledků je dosaženo při volbě prvků pro lázeň podobného složení superslitině užitě k následnému lití na povlakované keramické jádro. Využití mnoha vhodných prvků je z různých ekonomických a ekologických důvodů nežádoucí, kupříkladu beryllium je toxické a thorium radioaktivní. Tyto reaktivní reagují s  $\text{SiO}_2$  za tvorby žádoucí vrstvy stabilních, žáruvzdorných oxidů. Tekutá lázeň obvykle obsahuje kombinaci tří či více kovů pro tvorbu slitiny vhodných tavících charakteristik k povrchové úpravě keramických jader z křemenného skla. Množství reaktivních kovů by nemělo přesahovat 10–20 %. [2]

Máčení keramických jader v lázni se provádí po určitý časový úsek v atmosféře inertních plynů jako jsou argon či helium nebo ve vakuu. Teplota lázně je mezi 1100–1600°C. Relativně vyšších teplot lázně lze využít pro zkrácení času ponoření jádra v lázni. Nicméně příliš vysoká teplota lázně nebo příliš dlouhá doba ponoření může způsobit dodatečné sintrování jádra a tedy změnu jeho rozměrů a pevnostních vlastností již popisovanými způsoby. Při využití vyšších teplot v rozsahu 1500–1600°C může ke vzniku spolehlivého povlaku dojít už v rámci 10 až 20 sekund. Při ponoru do lázně o teplotách kolem 1100°C je zapotřebí vysokého ponorného času až 2 hodiny, což je vysoce nepraktické. Čas ponoru a teplota lázně se volí z hlediska požadované tloušťky vzniklé ochranné vrstvy keramického jádra. Běžně dosahované tloušťky jsou mezi 1,3–10  $\mu\text{m}$ , nicméně mohou dosahovat až 25  $\mu\text{m}$ . Maximální dosažitelná tloušťka ochranné vrstvy záleží na několika faktorech, jako je tvar a tloušťka stěn jádra a důležitost rozměrové přesnosti.

Jelikož ke tvorbě oxidické bariéry dochází vlivem reakce tekuté lázně s  $\text{SiO}_2$ , jiné žáruvzdorné částice v keramickém jádře, jako jsou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  či  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mohou způsobit malé dírký v povlaku. Tyto nespojitosti v ochranné vrstvě nicméně nemají příliš velký vliv na efektivitu povlaku, je-li obsah  $\text{SiO}_2$  vyšší než 40 %. Pokud jádro obsahuje aspoň 70 %  $\text{SiO}_2$ , bude ochranná vrstva poměrně spojitá i při její malé tloušťce. Při obsahu  $\text{SiO}_2$  nad 90 % bude ochranná vrstva převážně bez těchto dírek. [2]



Obr. 18: Ellinghemův diagram;  $\Delta G^\circ$  – standardní volná entalpie tvorby oxidu [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}O_2$ ],  $T$  – teplota [ $^\circ\text{C}$ ] [54]

## 2 PRAKTICKÁ ČÁST PRÁCE

Cílem experimentů je získání představy o interakcích probíhajících na rozhraní taveniny a oxidické keramiky a evaluace možností jejich předcházení.

V první části je shrnutí měření smáčivosti příslušné oxidické keramiky vybranými slitinami vypracované v rámci projektu “Keramická jádra pro aplikaci v přesném lití na vytavitelný model pro odlitky v medicíně a leteckém průmyslu”, označení: FW01010151, probíhajícím v letech 2020-2023. [3] Měření bylo vypracováno na externím pracovišti vědecko-výzkumné instituce (Łukasiewicz - KIT, Krakov, PL).

Druhá část experimentu se zabývá zhodnocením možných interakcí proběhlých při experimentu zpracovaném v první kapitole praktické části této práce pro vybranou slitinu metalografickou analýzou.

Třetí kapitola experimentu se věnuje zhodnocení povlaků, lišících se od sebe buď materiálem nebo metodou nanášení, nanesených na vzorcích zvolených rozměrů z vybraného materiálu oxidických keramik.

### 2.1 MĚŘENÍ SMÁČIVOSTI KERAMICKÉHO MATERIÁLU VYBRANÝMI SLITINAMI

V rámci projektu “Keramická jádra pro aplikaci v přesném lití na vytavitelný model pro odlitky v medicíně a leteckém průmyslu”, FW01010151 proběhlo na externím pracovišti vědecko-výzkumné instituce v Polsku (Łukasiewicz - KIT, Krakov) měření smáčivosti čtyřech různých slitin pro vybraný materiál keramického jádra. Smáčivost je charakterizována kontaktními úhly. Měření kontaktních úhlů bylo provedeno metodou ležící kapky.

#### 2.1.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro tento experiment byly zvoleny čtyři slitiny niklu a jeden keramický materiál jako kontaktní plocha. První materiál jehož kontaktní úhel byl měřen byl čistý nikl. Druhým materiálem byla slitina niklu s 0,1 % C. Třetí materiál byla slitina niklu legovaná 5 % Al a čtvrtý materiál slitina obsahující jak 0,1 % C, tak 5 % Al. Složení slitin bylo navrženo takovýmto způsobem pro evaluaci interakcí na zvolených rozhraních pro binární soustavy nikl a základní legující prvek niklových slitin s vysokou afinitou ke kyslíku. Účelem je nejprve zjistit jakým způsobem dojde k ovlivnění interakcí pouze C nebo pouze Al a poté jejich kombinací.

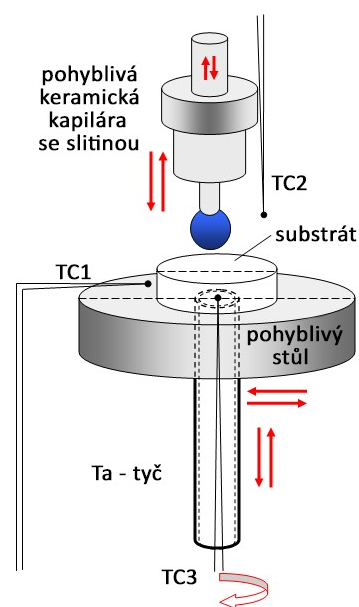
Materiálem vzorku keramického jádra, sloužícího jako podložka s níž byly měřeny kontaktní úhly, byl komerčně dostupný materiál pro výrobu keramických jader MP04 výrobce LANIK s.r.o.. Materiál MP04 je vhodný pro aplikace v energetickém a leteckém průmyslu, využitelný pro odlitky, u nichž se používá technologií řízeného tuhnutí či technologie monokrystalu. Oproti ostatním materiálům nabízeným výrobcem se kromě mírně odlišného složení vyznačuje jemnější frakcí ostřiva. Technická data materiálu MP04 z technického listu výrobce jsou uvedeny v tab. 2 [55].

Chemické složení		MP04
Základní složky	SiO <sub>2</sub>	94 %
	ZrO <sub>2</sub>	2,5 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %
Stopové prvky	Bi	< 1 ppm
	Fe	< 600 ppm
	Pb	< 10 ppm
	Ag	< 10 ppm
Cristobalit	Obsah po výpalu	25 %
	Obsah po 30 min./1500 °C	70 %
Fyzikální vlastnosti		
Základní vlastnosti	Zdánlivá porozita	30 %
	Nasákavost	19 %
	Objemová hmotnost	1,60 g·cm <sup>-3</sup>
	Tepelná roztažnost (20 – 1000 °C)	0,41 %
	Vyluhovatelnost	Vynikající
Smrštění	Podélné	1,3 %
	Příčné	1,5 %
Pevnost v ohybu	Neimpregnované	9 MPa
	Impregnované	18 MPa

Tab. 2: Technická data materiálu MP04 [55]

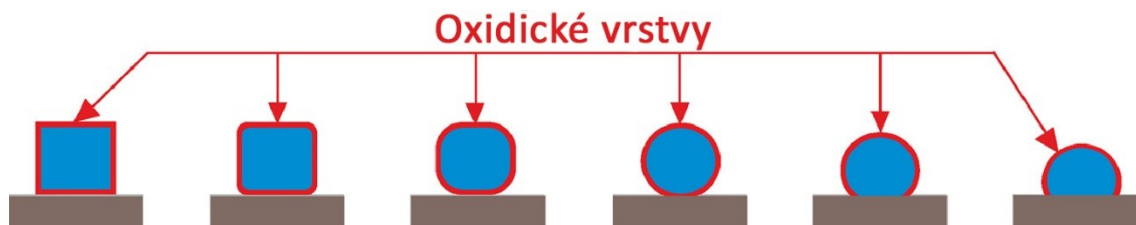
### 2.1.2 MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ

Měření kontaktních úhlů bylo provedeno metodou ležící kapky za využití experimentálního zařízení (obr. 19) navrženého na vědecko-výzkumné instituci Łukasiewicz – KIT v Polsku.



Obr. 19: Experimentální zařízení pro studium vysokoteplotních procesů a schéma jeho pohyblivých prvků [3]

Slitiny, které byly předmětem tohoto experimentu ale i v praxi běžně používané, niklové slitiny, se vyznačují obsahem reaktivních prvků. Tyto prvky s vysokou afinitou ke kyslíku s ním zejména za vysokých teplot tvoří vysoce stabilní sloučeniny – oxidy. V případě provádění měření metodou ležící kapky s kontaktním ohřevem podložky – substrátu nelze pro tyto slitiny vyloučit, že při jejich zahřátí na vysoké teploty kolem 1500°C nedojde ke tvorbě tenké oxidické vrstvy na povrchu kapičky, u níž se sleduje kontaktní úhel se substrátem (obr. 20).

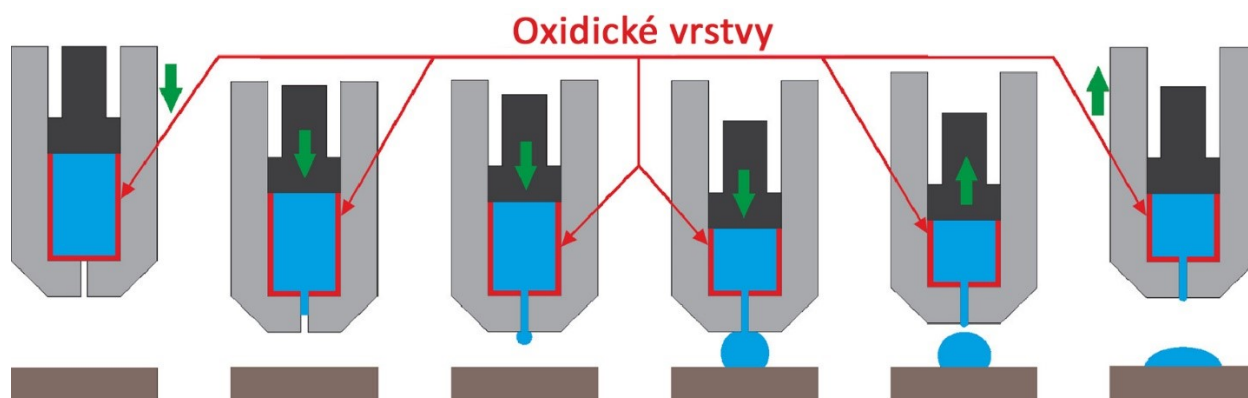


Obr. 20: Průběh běžné metody ležící kapky s kontaktním ohřevem [56]

Tyto tenké oxidické vrstvy by mohly negativně ovlivnit výsledky měření. Z toho důvodu se v tomto experimentu využilo metody kapilárního čištění (kapilární purifikace - CP) (obr. 21). Metoda měření kontaktních úhlů pomocí této technologie spočívá v odděleném zahřátí kovu a substrátu, přičemž kov je před začátkem experimentu umístěn do kapiláry. Kapilára (obr. 22) byla v tomto

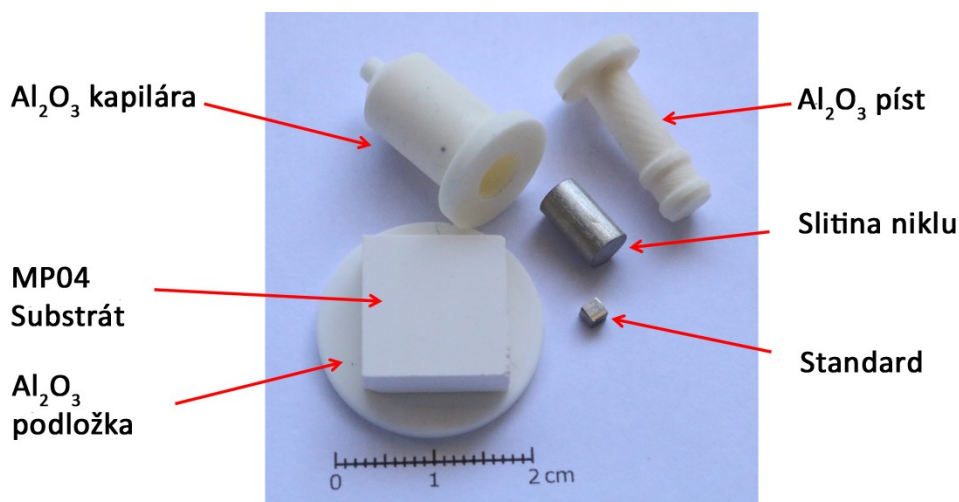


experimentu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po dosažení požadované teploty kovu v kapiláře je kov poté protlačen jejím otvorem ven na substrát. Výhodou této metody je zaprvé bezkontaktní ohřev substrátu a kovu, tudíž k experimentu dochází až při dosažení požadovaných teplot. Toho se s výhodou využívá právě u vysoce reaktivních soustav. Druhou výhodou je, že při vytlačení kovu kapilárou dojde k mechanickému odstranění oxidické vrstvy, což zaručí nejpřesnější měření.



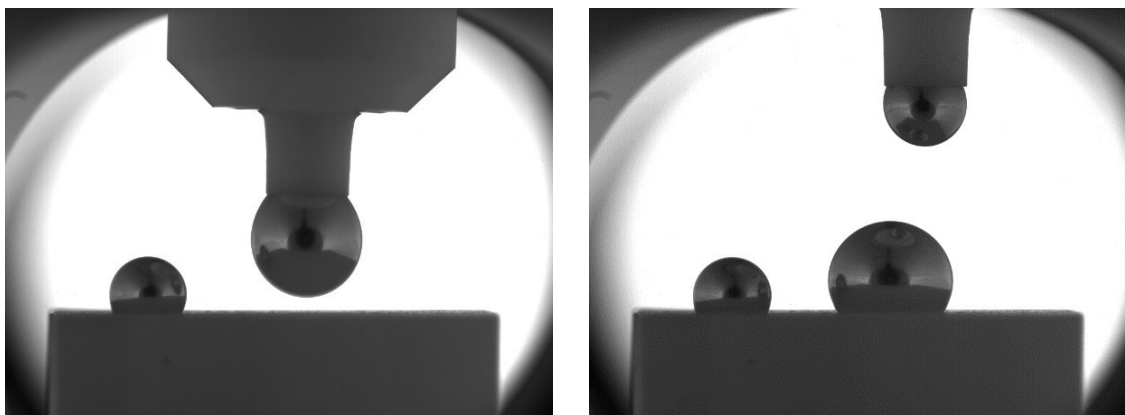
Obr. 21: Průběh metody ležící kapky s kapilárním čištěním [56]

Měření všech slitin bylo provedeno při teplotě  $1500^\circ\text{C}$  metodou ležící kapky s kapilárním čištěním. Před experimentem byl na substrát z keramického materiálu MP04 v experimentální komoře položen standard ("marker") totožného chemického složení jako měla měřená slitina. Účelem tohoto standardu podrobeného kontaktnímu ohřevu se substrátem bylo sledování chování taveniny a potvrzení natavení slitiny v kapiláře.

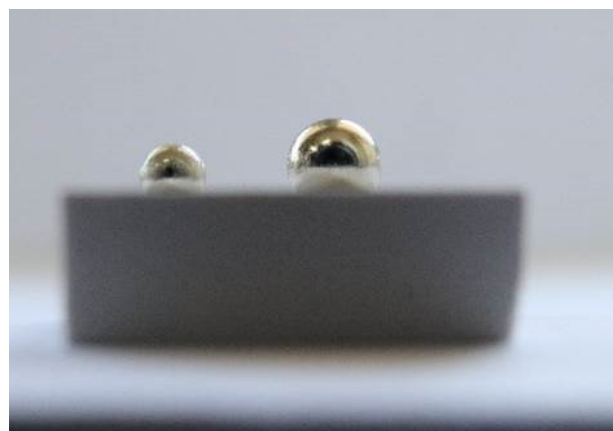
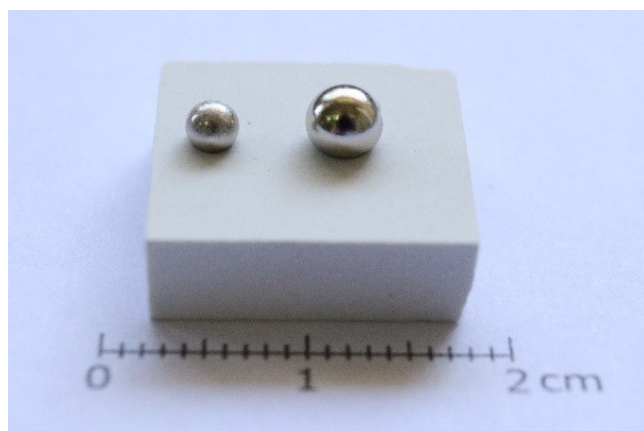


Obr. 22: Materiály experimentu měření kontaktních úhlů metodou ležící kapky [3]

Před experimentem byly všechny vzorky niklových slitin mechanicky a ultrazvukově čištěny v isopropanolu, přičemž korundové ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kapiláry a jejich písty byly přehřátý na vzduchu na teplotu  $1000^\circ\text{C}$  pro odstranění kontaminace nečistotami a absorbované vlhkosti. Poté byl do kapiláry vložen trámeček niklové slitiny a kapilára byla vložena do experimentální komory. Substrát nebyl před experimentem podroben žádným ošetřovacím úpravám. Před počátkem zahřívání byla experimentální komora odčerpána do ultra vysokého vakua  $p=10^{-6}$  mbar. Ohřev probíhal rychlostí  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Při dosažení teploty  $500^\circ\text{C}$  byl do komory zaveden proudící Ar ( $p=800\text{--}850$  mbar) pro potlačení potíží s odpařováním. Při dosažení teploty  $1500^\circ\text{C}$  byla kapilárou protlačena kapka niklové slitiny a umístěna na povrch substrátu. Setrvání na teplotě  $1500^\circ\text{C}$  bylo 10 minut. Rychlost ochlazování byla  $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Celý experiment byl zaznamenán vysokorychlostní kamerou. Na obr. 23 jsou snímky z průběhu experimentu. Na obr.24 je fotografie materiálů po dokončení experimentu, přičemž snímek konkrétně vyobrazuje experiment pro čistý nikl.



Obr. 23: Snímky z průběhu experimentu [3]

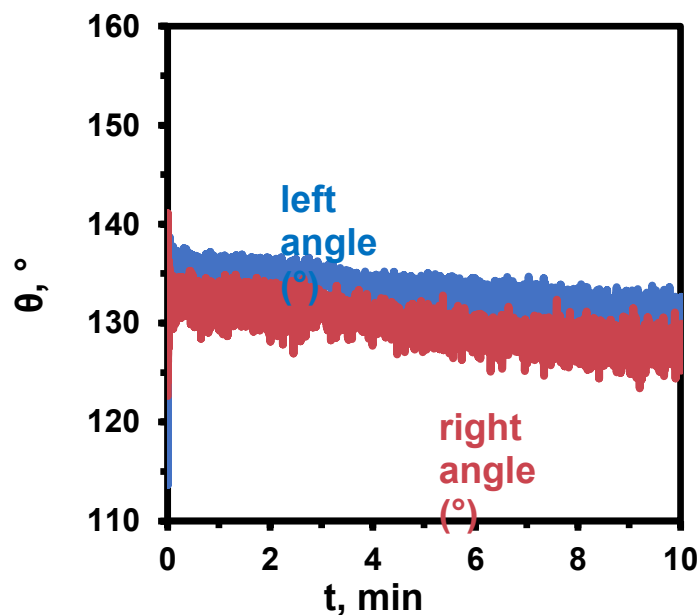


Obr. 24: Uspořádání materiálů po experimentu; vlevo standard – metoda ležící kapky s kontaktním ohřevem, vpravo metoda ležící kapky s kapilárním čištěním [3]



## 2.1.3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Výstupy experimentu pro všechny příslušné dvojice slitina niklu – substrát keramického materiálu MP04 byla grafická vyobrazení levého a pravého kontaktního úhlu příslušné dvojice v čase pro teplotu 1500°C (obr. 25). Z grafu je zjevné, že se kontaktní úhel snižuje s časem. V tab. 3 jsou uvedeny finální vypočtené kontaktní úhly pro vyhodnocené dvojice ve srovnání s kontaktními úhly slitin niklu obdobného složení ve dvojici se substrátem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, měřených za teploty 1500°C ve vakuu. [57]



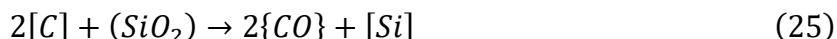
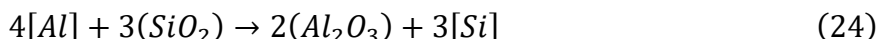
Obr. 25: Graf vyobrazující závislost levého a pravého kontaktního úhlu  $\theta$  [°] na čase  $t$  [min] pro teplotu 1500°C dvojice Ni-5Al-0,1C/MP04 [3]

Dvojice	Finální kontaktní úhel $\theta$ [°]
Ni / MP04	129
Ni-0,1C / MP04	116
Ni-5Al / MP04	138
Ni-5Al-0,1C / MP04	130
Ni-6,4Al / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108 [57]
Ni-0,22C / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 [57]

Tab. 3: Finální výsledky měření kontaktních úhlů vybraných dvojic ve srovnání s dvojicemi slitin obdobného chemického složení a korundového substrátu [3, 57]

## 2.2 ANALÝZA INTERAKCÍ NA ROZHRANÍ DVOJICE Ni-5Al-0,1C / MP04

V rámci druhé kapitoly praktické části této práce proběhla metalografická analýza kapky materiálu Ni-5Al-0,1C po měření kontaktních úhlů metodou ležící kapky s kapilárním čištěním popsaném v předchozí kapitole. Účelem analýzy bylo za pomoci světelného a elektronového mikroskopu zjistit, zdali došlo k reakcím na rozhraní kovu a oxidické keramiky. Pro tuto dvojici je termodynamicky pravděpodobný průběh zejména těchto reakcí:



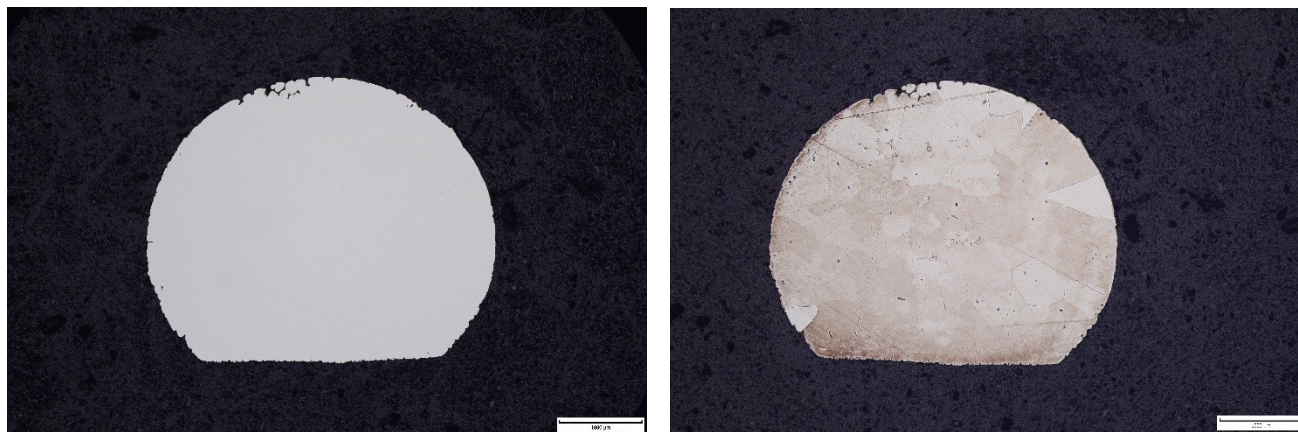
Z hlediska reakce (24) se předpokládá vznik částic  $Al_2O_3$  v místě kontaktu taveniny se substrátem MP04 a s redukcí Si z oxidu, který se bude rozpouštět v tavenině poblíž místa kontaktu se substrátem MP04. Uhlík se za standardních podmínek, tj. tlaku vzduchu 1 atm, nevyznačuje dost vysokou afinitou ke kyslíku aby redukoval  $SiO_2$ . To se nicméně mění v podmínkách lití niklových slitin, kdy se zpravidla využívá vakuové metalurgie. Při podmínkách vysokého vakua a zvýšené teploty již uhlík má vysokou afinitu ke kyslíku a tudíž vzniká pravděpodobnost reakce uhlíku s  $SiO_2$  obsaženém v substrátu MP04 za vzniku oxidu uhelnatého a rozpouštění Si v tavenině. V rámci reakce (24) teoreticky dojde ke tvorbě bublin CO, které z prostředí reakce odejdou do okolní atmosféry a k rozpouštění Si v tavenině.

### 2.2.1 PRŮBĚH EXPERIMENTU A VÝSLEDKY

Příprava vzorku pro analýzu proběhla běžnými metalografickými postupy za pomoci zalévacího zařízení a leštičky LaboPol-5 výrobce Struers. Zalití vzorku bylo provedeno zapékací pryskyřicí EPO obsahující minerály a skelná vlákna. Pro broušení byly zvoleny MD disky zrnitostí 80, 220 a 1200. Doleštění vzorku proběhlo prostřednictvím diamantové monokrystalické suspenze o zrnitosti 1  $\mu m$ . Pro naleptání vzorku k analýze na světelném mikroskopu bylo použito leptadlo Marble.

V rámci analýzy světelnou mikroskopií byl vzorek pozorován při zvětšeních 25x, 400x, 800x a 1000x v nenaleptaném stavu a při zvětšeních 25x a 1000x ve stavu naleptaném.

Analýza elektronovou mikroskopií proběhla za pomoci rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss – ULTRA PLUS ve spojení s EDS analyzátozem Oxford Instrument – X-MAX.



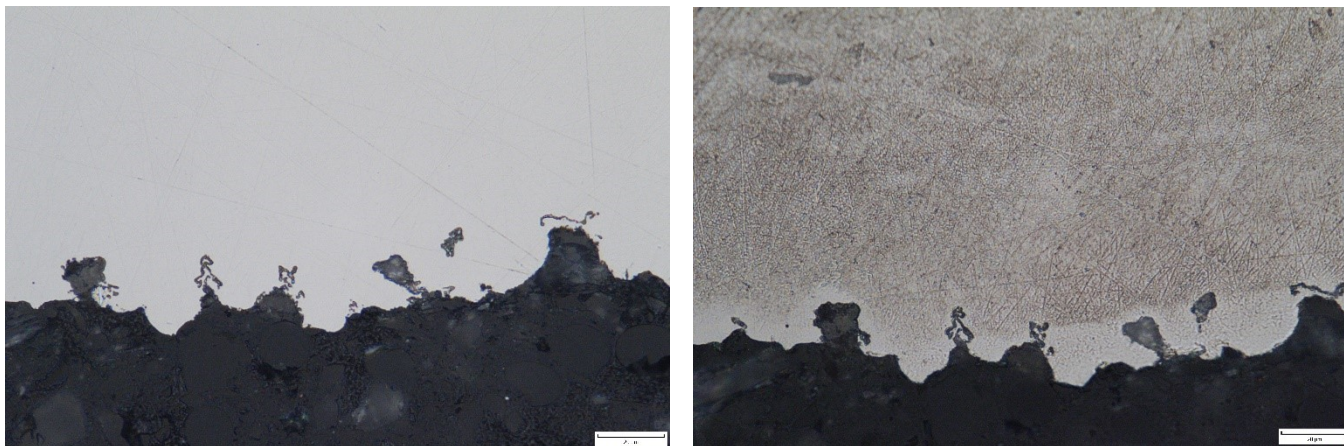
Obr. 26: Výbrus kapky Ni-5Al-0,1C – zvětšení 25x; vlevo neleptaný stav, vpravo naleptaný stav



Obr. 27: Detailní pohled na místo kontaktu kapky Ni-5Al-0,1C s oxidickou keramikou MP04 v nenaleptaném stavu – zvětšení 400x

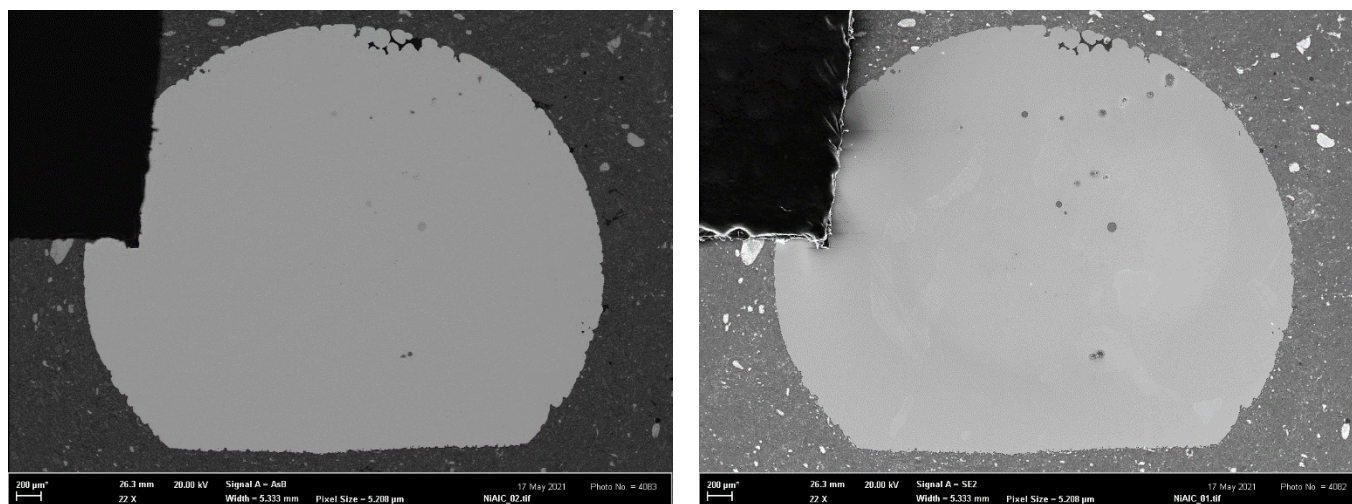
Z obr. 27 je zřejmé, že v místě kontaktu kapky slitiny Ni-5Al-0,1C s oxidickou keramikou MP04 pravděpodobně došlo k určitým interakcím ve formě částic nepravidelných tvarů rozmístěných po celé délce výbrusu v místě, kde byla kapka taveniny v kontaktu s oxidickou keramikou. Detailnější pohled nabízí obr. 28, což jsou snímky místa kontaktu ve zvětšení 1000x jak v nenaleptaném, tak v naleptaném stavu.





*Obr. 28: Detailní pohled na místo kontaktu kapky Ni-5Al-0,1C s oxidickou keramikou MP04 – zvětšení 10000x; vlevo neleptaný stav, vpravo naleptaný stav*

Pro přesnější analýzu možných interakcí pozorovaných na obr. 28 a obr. 29 a identifikaci obrazců nepravidelných útvarů pozorovaných po celé délce místa kontaktu kapky taveniny se substrátem z oxidické keramiky bylo zapotřebí stanovit jejich chemické složení. Z toho důvodu se přistoupilo k analýze metalografického výbrusu kapky taveniny na zmíněném elektronovém mikroskopu.

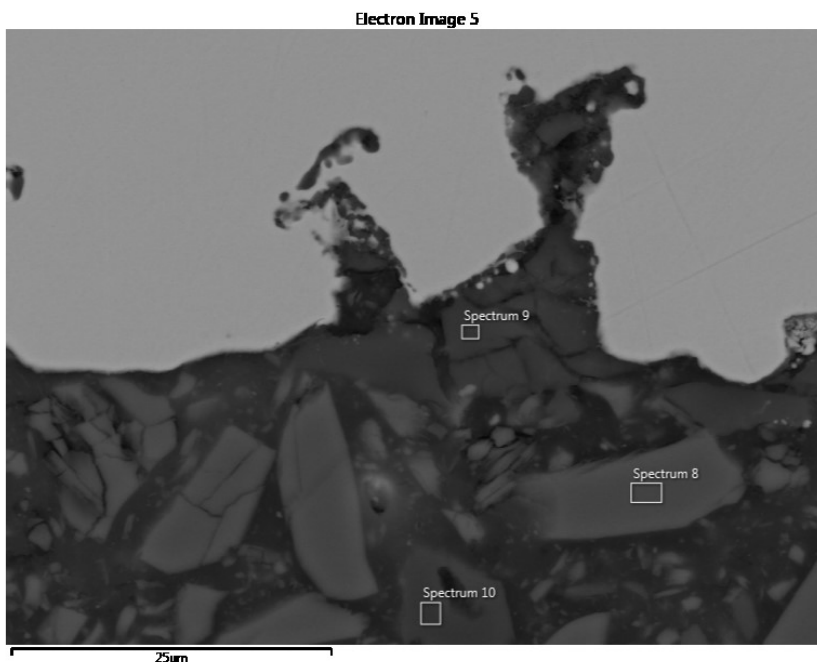


*Obr. 30: SEM snímky výbrusu kapky Ni-5Al-0,1C; vlevo BSE snímek, vpravo SE snímek*

Nejprve byla provedena SEM analýza chemického složení zapékací hmoty metalografického vzorku. Kromě pryskyřice má totiž zapékací hmota EPO obsahovat minerální látky a skelná vlákna, proto je zapotřebí odlišit částice zapékací hmoty od produktů případných interakcí, které zde měly pravděpodobnost proběhnout při experimentu měření kontaktních

úhlů. Zkoumané oblasti jsou uvedeny na obr. 31, chemické složení jednotlivých vyznačených oblastí je popsáno v tab. 4.

Z analýzy chemických složení oblastí vyznačených na obr. 31 vyplývá, že látky obsažené v zapékací hmotě jsou kromě pryskyřice zejména částice  $\text{SiO}_2$  a částice  $\text{CaSiO}_3$ , poblíž kontaktní plochy kapky se substrátem MP04 bylo identifikováno malé množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

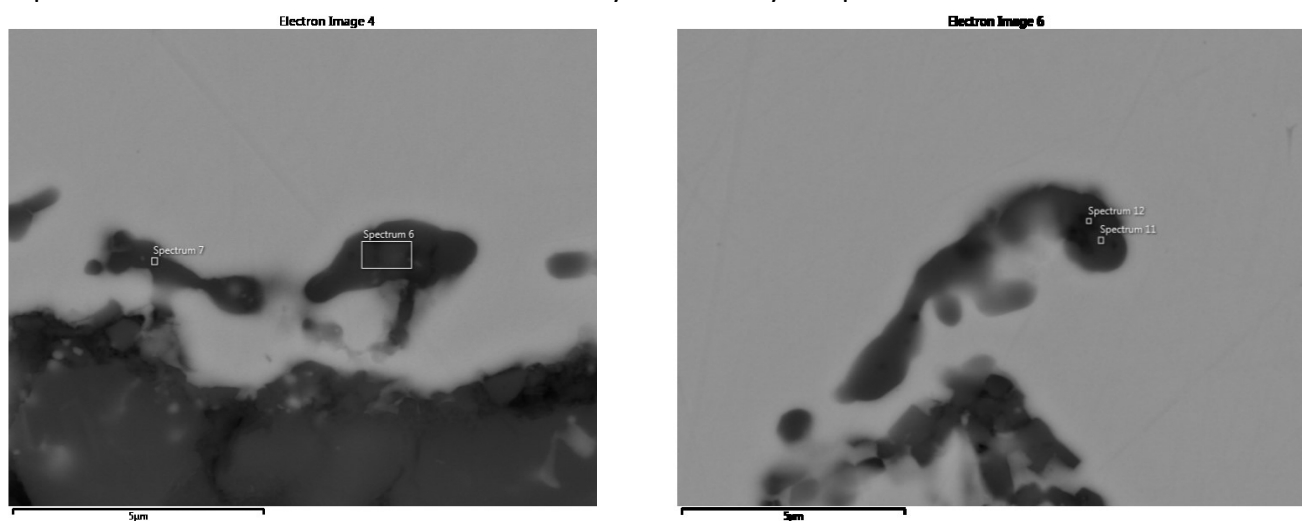


Obr. 31: BSE snímek detailu oblasti kontaktu dvojice a SEM analyzované oblasti zapékací hmoty

Spectrum 8		
Prvek	hm. %	at. %
O	41,02	59,74
Si	24,1	19,99
Ca	34,88	20,27
Spectrum 9		
O	50,97	64,8
Al	4,42	3,34
Si	43,34	31,39
K	0,32	0,17
Ca	0,35	0,18
Zr	0,61	0,14
Spectrum 10		
O	52,68	66,24
Si	46,66	33,42
Ca	0,66	0,33

Tab. 4: Chemická složení vyznačených oblastí na obr. 31

SEM analýza chemického složení oblastí vyznačených na obr. 32 identifikovala chemické složení částic nepravidelných útvarů rovnoměrně rozmístěných po celé délce kontaktní plochy kapky slitiny Ni-5Al-0,1C a substrátu MP04. Chemické složení těchto částic, na metalografickém výbrusu uzavřených v kovu, je popsáno v tab. 5. Z SEM analýzy chemického složení jednoznačně vyplývá, že se téměř výhradně jedná o částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Stejným způsobem bylo změřeno chemické složení i dalších podobných částic na metalografickém výbrusu, přičemž závěrem bylo, že se i v těchto dalších případech jednalo o částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vzhledem k tomu, že materiál MP04 obsahuje pouze kolem 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je ve spojení s tvarem těchto částic nepravděpodobné, že by se jednalo o odlomené částice vzorku materiálu a jde tedy o produkty reakcí. K jednoznačnému potvrzení průběhu interakcí na zkoumaném rozhraní by nicméně bylo zapotřebí více měření.



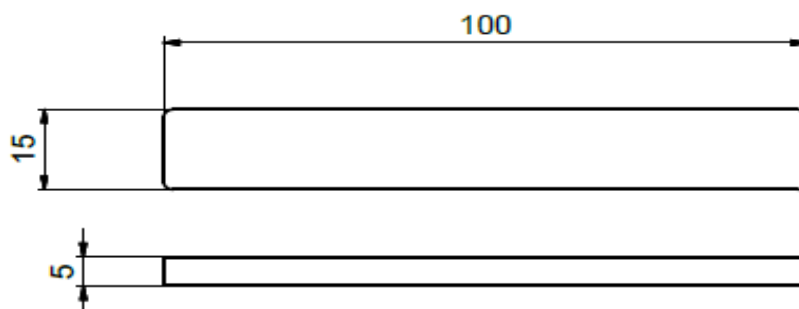
Obr. 32: BSE snímky detailu oblasti kontaktu dvojice a SEM analyzované vyznačené oblasti

Spectrum 6		
Prvek	hm. %	at. %
O	49,97	64,06
Al	46,13	35,07
Zr	3,89	0,88
Spectrum 7		
O	49,88	62,67
Al	50,12	37,33
Spectrum 11		
O	53,08	65,61
Al	46,92	34,39
Spectrum 12		
O	52,04	64,66
Al	47,96	35,34

Tab. 5: Chemická složení oblastí vyznačených na obr. 32

### 2.3 ANALÝZA VYBRANÝCH POVLAKŮ NA VZORCÍCH OXIDICKÉ KERAMIKY

Třetí kapitola praktické části této práce se věnuje analýze vybraných povlaků na vzorcích keramických jader z materiálu MP04. Technické parametry základového materiálu zkušebních trámeček MP04 je uvedeno v tab. 2 v kapitole 2.1.1. Všechny vzorky s nanesenými povlaky byly dodány společností LANIK s.r.o. Společnost vzorky dodala ve dvou etapách, přičemž nejprve byla od výrobce obdržena dvojice vzorků o rozměrech 15x15x5 mm. Na jednom vzorku byl vyhotoven povlak  $Y_2O_3$  atmosférickým plazmatickým nástřikem. Na druhém vzorku byla zhotovena vrstva chemickou syntézou a depozicí povlaku na bázi dysprosium zirkonátu ( $Dy_2Zr_2O_7$ ). V návaznosti na tyto vzorky byly s odstupem výrobcem dodány další vzorky, přičemž tentokrát na jiných, již výrobcem standardizovaných zkušebních trámečkách o rozměrech 5x15x100 mm (obr. 33). [21, 58] Rozměry těchto trámeček vychází z praktických zkušeností výrobce, přičemž inspirací pro volbu rozměrů byli i renomovaní výrobci keramických jader, například Rolls Royce Plc., kde se pro testování vlastností keramických jader využívá zkušebních vzorků o rozměrech 4x12x100. [59]

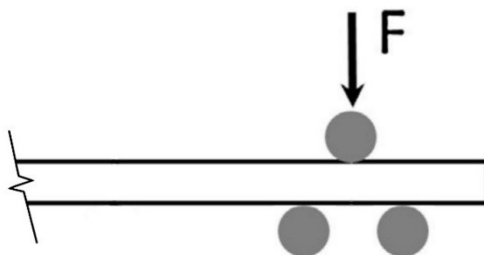


Obr. 33: Testovací trámečky pro keramická jádra rozměrů 5x15x100 mm [3]

Na tyto další vzorky byly výrobcem nanесeny povlaky  $Y_2O_3$  dvěma rozdílnými způsoby. Jeden vzorek byl namáčen v nátěru disperze  $Y_2O_3$  a další dva vzorky byly sprejované aerosolovým rozprašovačem, přičemž se od sebe odlišovaly hmotností po nasprejování.

Cílem tohoto experimentu byla analýza povrchů a lomových ploch obdržených vzorků a zhodnocení chemického složení, kompaktnosti, rovnoměrnosti a kvality nanесení jejich povlaků pomocí elektronové mikroskopie.

Vzorky byly pro analýzu připraveny přelomením (obr. 34). Každý vzorek byl umístěn na 2 podpěry vzdálené od sebe přibližně 10 mm a za pomoci štípacího klínu a kladiva jedním kontrolovaným úderem přelomen. Lámaná plocha byla označena, přičemž k analýze byla určena plocha odvrácená k ploše lámané.

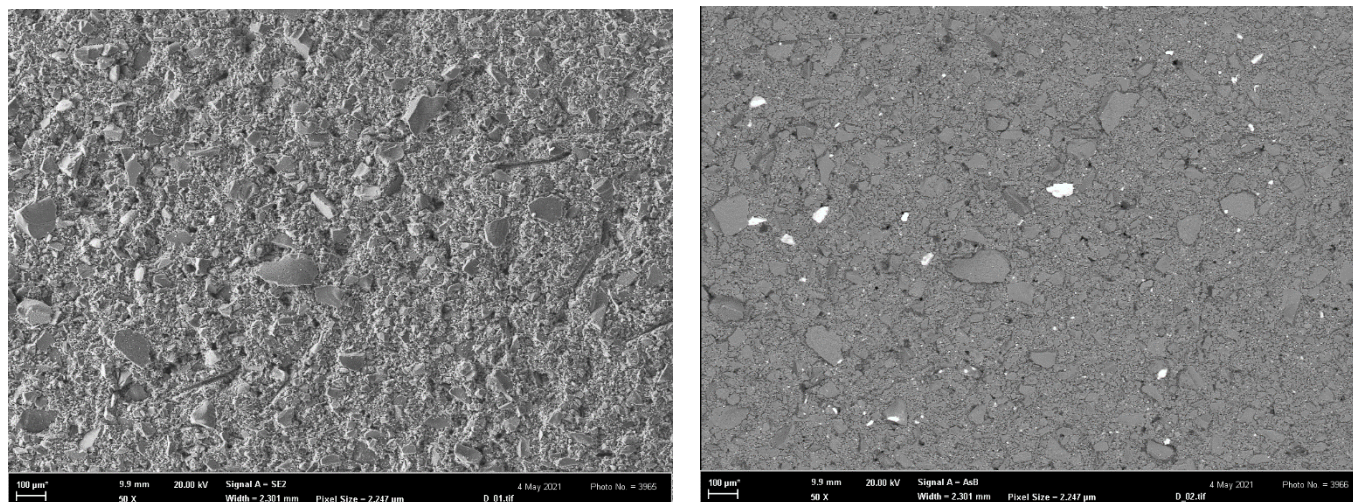


Obr. 34: Schéma přelomení vzorků

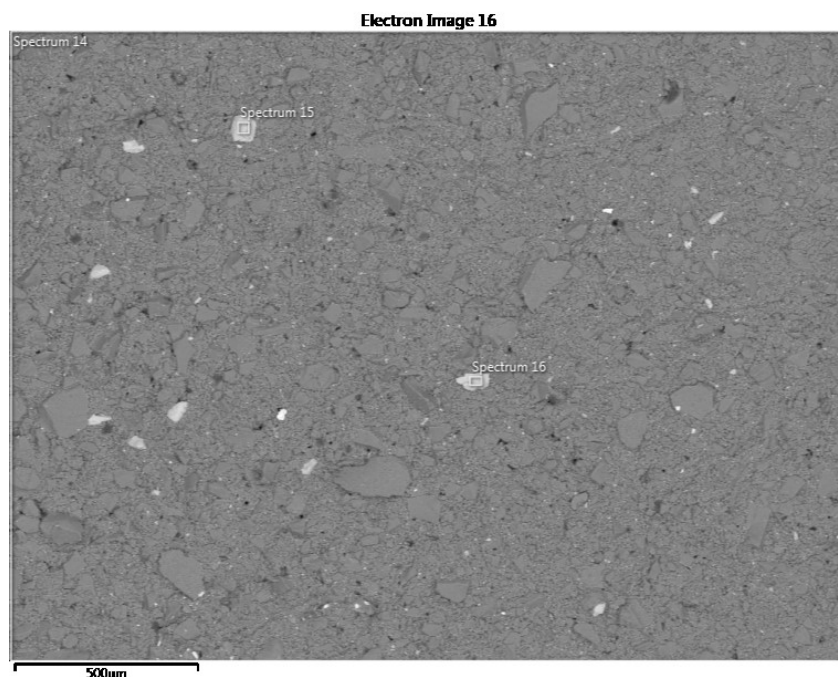


### 2.3.1 POVLAK NA BÁZI $Dy_2Zr_2O_7$

Chemickou syntézou byly metodou sol-gel vytvořeny nanočástice  $Dy_2Zr_2O_7$  (dysprosium zirkonát). Výstupem syntézy byly precipitáty gelu, které se poté purifikovaly filtrací a promytím demi vodou. Tento purifikovaný gel byl následně ve vodní suspenzi nanesen na povrch zkušebního vzorku a vakuově impregnován do jeho porézního povrchu. Následovalo sušení při teplotě  $60^\circ C$  po dobu 2 hodin a vypálení za teploty  $1000^\circ C$  po dobu 5 hodin. Hotový povlak byl na omak náchylný na otěr, ačkoli ne tak intenzivně jako vzorky sprejované aerosolem a namáčený vzorek.



Obr. 35: SEM snímky povrchu povlaku na bázi dysprosium zirkonátu; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek



Obr. 36: Bodová analýza chemického složení povrchu povlaku na bázi dysprosium zirkonátu



Na obr. 36 jsou zvýrazněny body, jejichž chemické složení bylo analyzováno energiově disperzním spektrometrem. Tab. 6 popisuje zjištěná chemická složení vyznačených oblastí “spectrum 14”, “spectrum 15” a “spectrum 16”. Z tabulkových hodnot je zjevné, že se na analyzované oblasti nenacházely žádné částice  $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . EDS analýza tedy neobjevila souvislou vrstvu ochranného povlaku na bázi dysprosium zirkonátu. Pravděpodobně nastala chyba na straně výrobce, který byl o dané situaci informován.

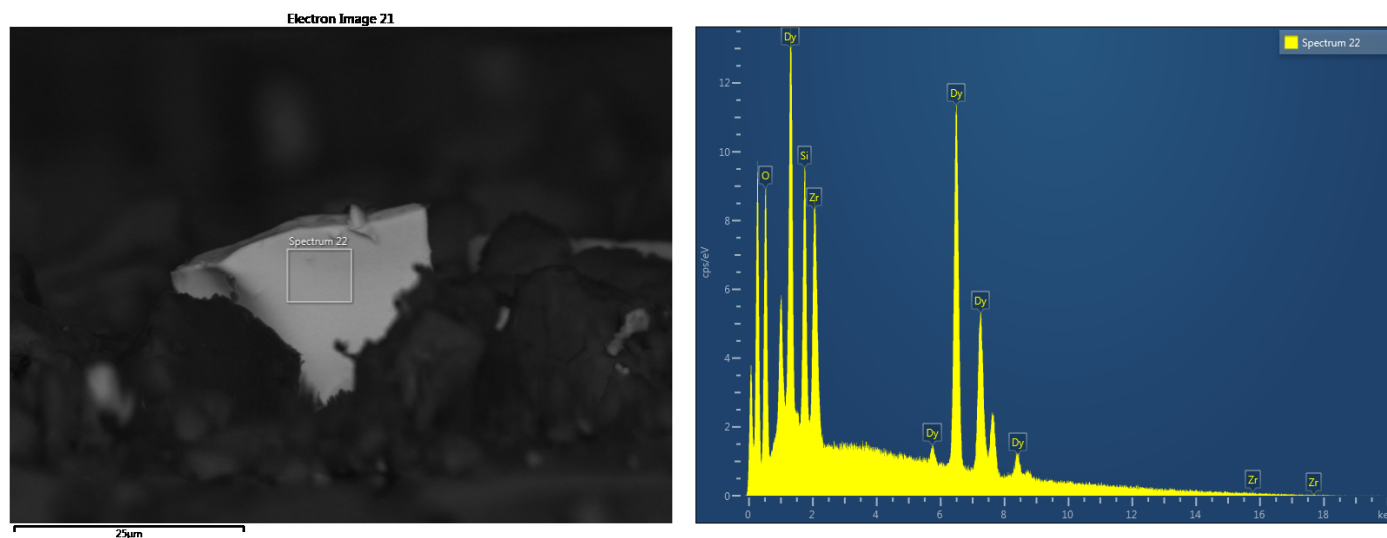
Spectrum 14		
Prvek	hm. %	at. %
O	44,54	59,14
Al	1,36	1,07
Si	51,94	39,29
Zr	2,16	0,5
Spectrum 15		
O	21,58	50,46
Si	17,93	23,88
Fe	3,26	2,18
Zr	57,23	23,47
Spectrum 16		
O	18,2	45,12
Si	19,74	27,88
Zr	62,06	26,99

Tab. 6: Chemická složení vyznačených oblastí na obr. 36

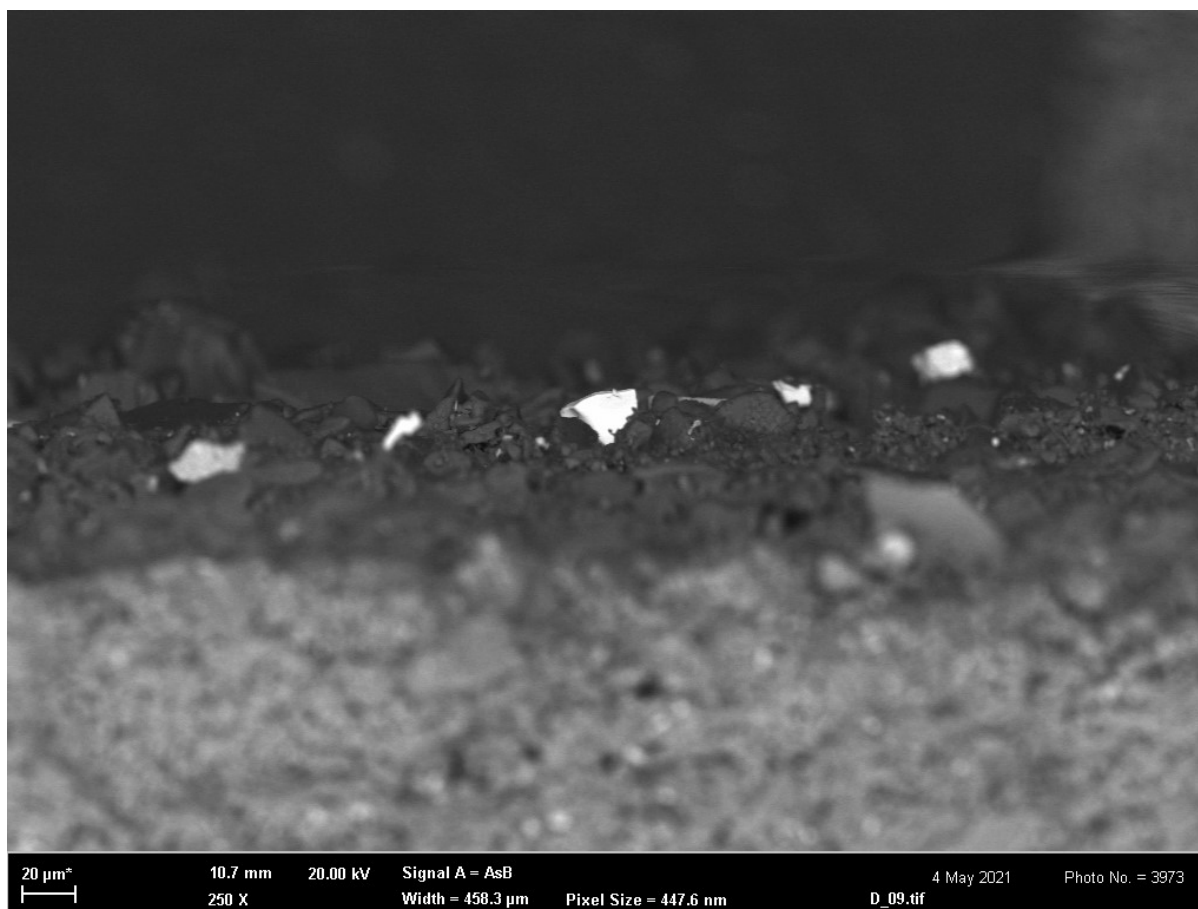
Po detailnější analýze povrchu byly nalezeny ojedinělé částice u nichž EDS analýza identifikovala přítomnost dysprosia, zirkonia i kyslíku (obr. 37). Výsledky EDS analýzy jsou znázorněny v tab. 7 a obr. 37.

Spectrum 22		
Prvek	hm. %	at. %
O	18,46	59,64
Si	7,21	13,28
Zr	13,83	7,84
Dy	60,5	19,25

Tab. 7: Chemická složení vyznačené oblasti na obr. 37

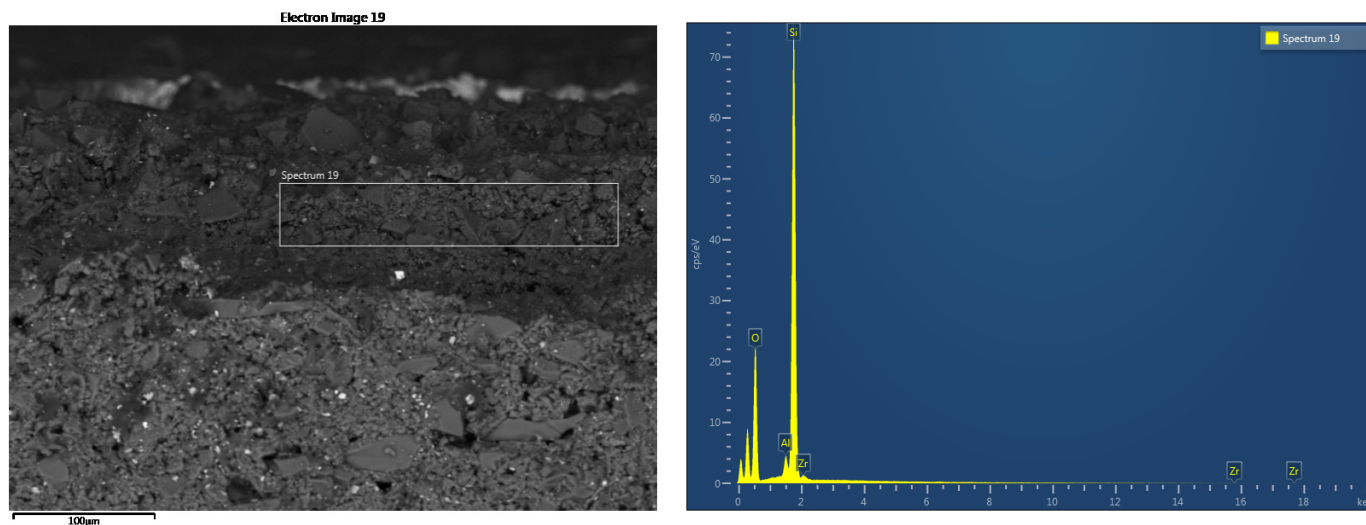


Obr. 37: Částice dysprosium zirkonátu na ploše vzorku a EDS analýza chemického složení vyznačené oblasti



Obr. 38: Ojedinělé částice dysprosium zirkonátu na ploše vzorku

Při analýze lomové plochy (obr. 39) vyšlo najevo, že část povrchu je svým vzhledem odlišná od zbytku lomové plochy, pravděpodobně vlivem vakuové impregnace, nicméně EDS analýza naměřila chemické složení odpovídající chemickému složení základního oxidického materiálu MP04. EDS analýza je graficky znázorněna na obr. 39, přičemž výsledky jsou vyobrazeny v tab. 8. Vzhledem k tomu, že se tedy v tomto případě nejedná o povlak inertního oxidu, nebyla v rámci analýzy měřena a vyhodnocena jeho tloušťka.



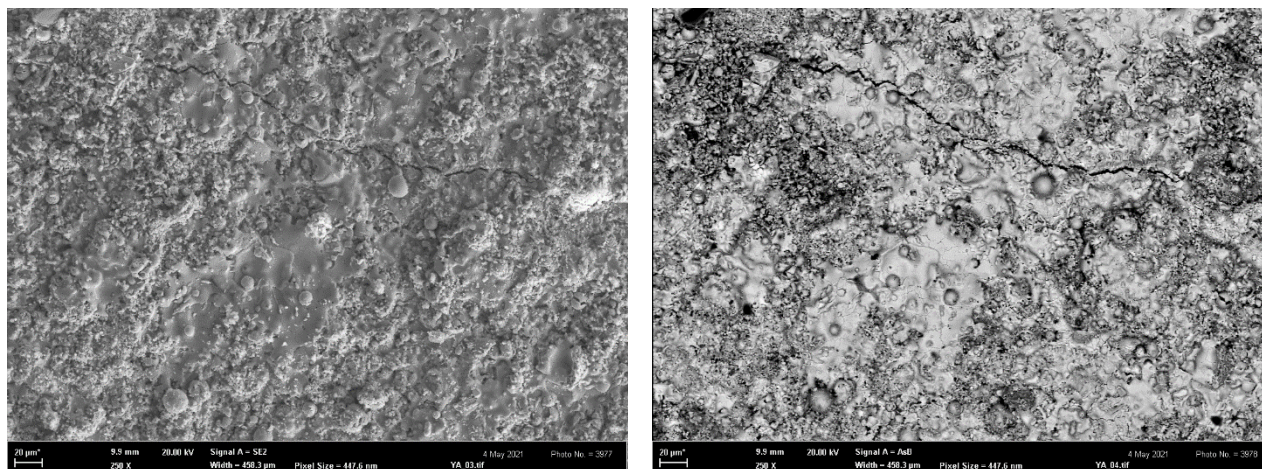
Obr. 39: Lomová plocha vzorku s povlakem na bázi dysprozia zirkonátu a EDS analýza chemického složení vyznačené oblasti

Spectrum 19		
Prvek	hm. %	at. %
O	50,26	64,41
Al	2,07	1,58
Si	46,12	33,67
Zr	1,54	0,35

Tab. 8: Chemické složení vyznačené oblasti na obr. 39

### 2.3.2 POVLAK NA BÁZI $Y_2O_3$ - APS

Povlak tohoto vzorku byl vyhotoven za využití komerčně dostupného jemného prášku oxidu yttritého o frakci 10-45  $\mu m$  a technologie APS (atmosférické plazmové stříkání). Konkrétní vybavení, které bylo pro nástřik využito: DC plazmatron MF-P-1000 výrobce GTV osazený hořákem F4MB-XL výrobce Oerlikon Metco. Dráha pohybu hořáku byla předem počítačově definovaná na průmyslovém robotu IRB 2600, výrobce ABB. Před depozicí povlaku byly vzorky keramických jader očištěny v acetonu ve vyhřívané ultrazvukové lázni po dobu 20 minut. Samotný nástřik byl prováděn v pěti vrstvách – přejezdech. [3]



Obr. 40: SEM snímky povrchu povlaku oxidu yttritého – APS; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

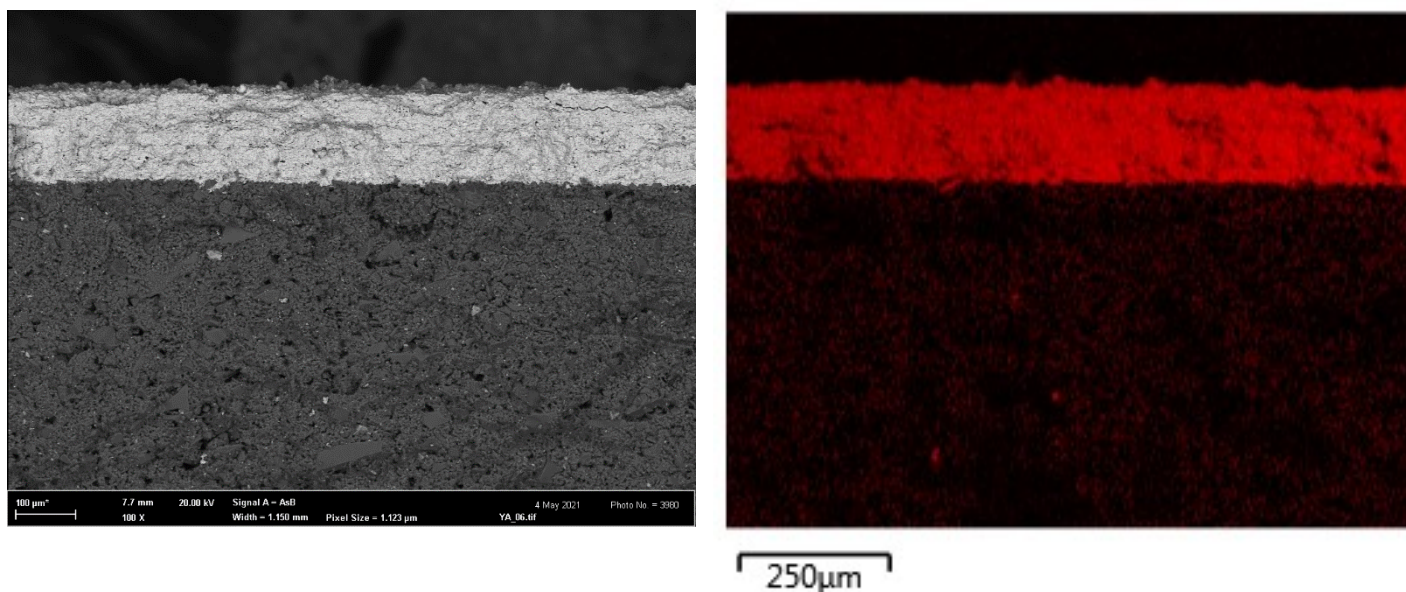
Na obr. 40 lze pozorovat natavený charakter textury povrchu povlaku typický pro plazmatické nástřiky. Energiově disperzní analýza chemického složení povrchu povlaku (tab. 9) potvrzuje 100%  $Y_2O_3$ .

Obr. 40		
Prvek	hm. %	at. %
O	15,64	50,74
Y	84,36	49,26

Tab. 9: Chemické složení oblasti vyobrazené na obr. 40

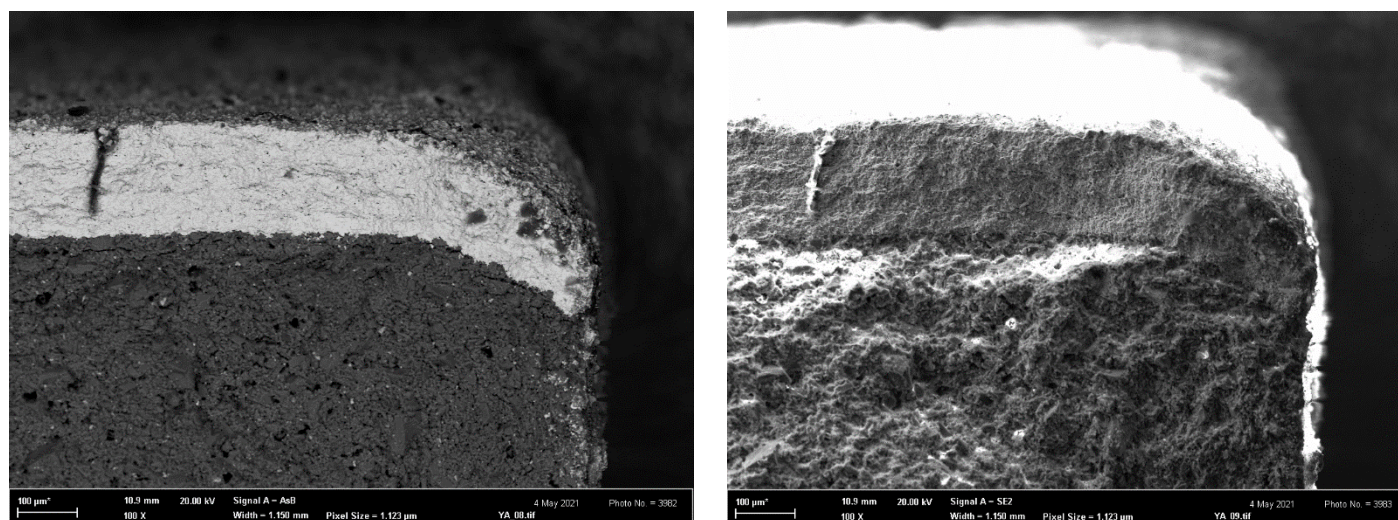
Z lomové plochy, vyobrazené na obr. 41 lze vidět, že povlak nanesený metodou APS se vyznačuje souvislou tloušťkou a vynikající přilnavostí k povrchu základového oxidického materiálu. Vrstva oxidu yttritého spolehlivě vyplnila dutiny v textuře povrchu vzorku keramického jádra. EDS mapping na obr. 41 vyobrazuje yttrium v červené barvě – povlak je tvořen 100%  $Y_2O_3$ .





Obr. 41: BSE snímek lomové plochy  $Y_2O_3$  – APS vzorku (vlevo), EDS mapping lomové plochy  $Y_2O_3$  – APS vzorku (vpravo)

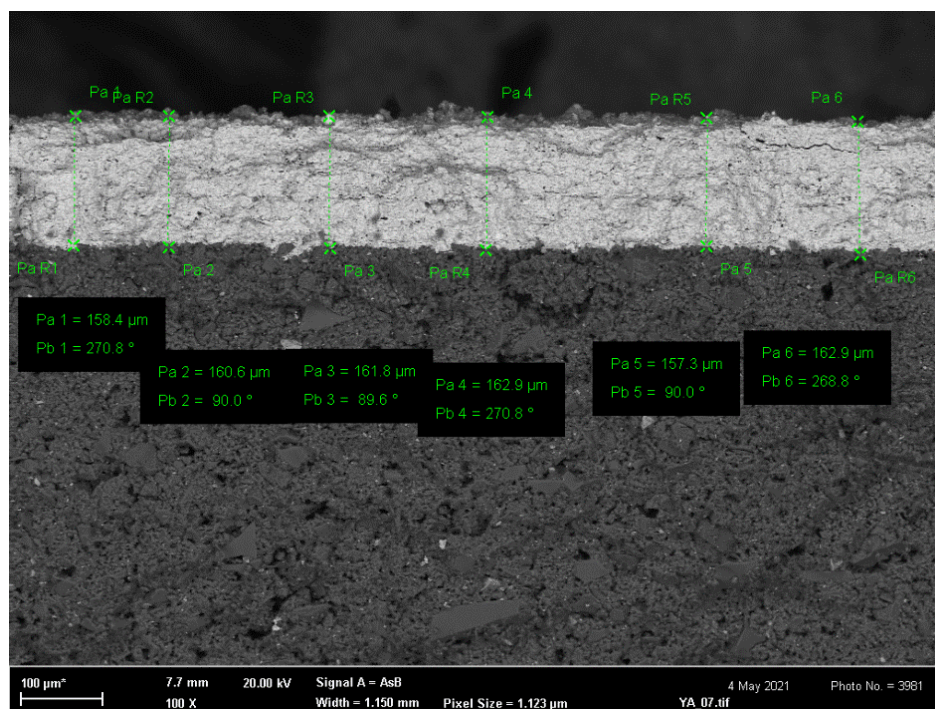
Obr. 42 představuje komplikace při využití této jinak velice kvalitní metody povlakování, asice utavené/uražené rohy trámečku. Z toho plyne, že pro tuto metodu bude problematické bez poškození povlakovat keramická jádra s prvky malých rozměrů, které mohou být náchylné na uštípnutí/utavení prudkým proudem natavených částic  $Y_2O_3$ . Rovněž bude touto metodou problematické docílit stejnoměrné tloušťky povlaku u tvarově komplexních jader.



Obr. 42: SEM snímky utaveného rohu vzorku; vlevo BSE, vpravo SE

Na obr. 43 jsou vynesena měření tloušťky povlaku naneseného atmosférickým plazmatickým nástřikem. Nástřik byl dosažen 5 přejezdy, z obrázku je možné od sebe rozlišit jeho

jednotlivé vrstvy vzniklé při každém přejezdu. Tab. 14 obsahuje naměřené hodnoty tloušťky dosaženého povlaku, jejich aritmetický průměr a směrodatnou odchylku.



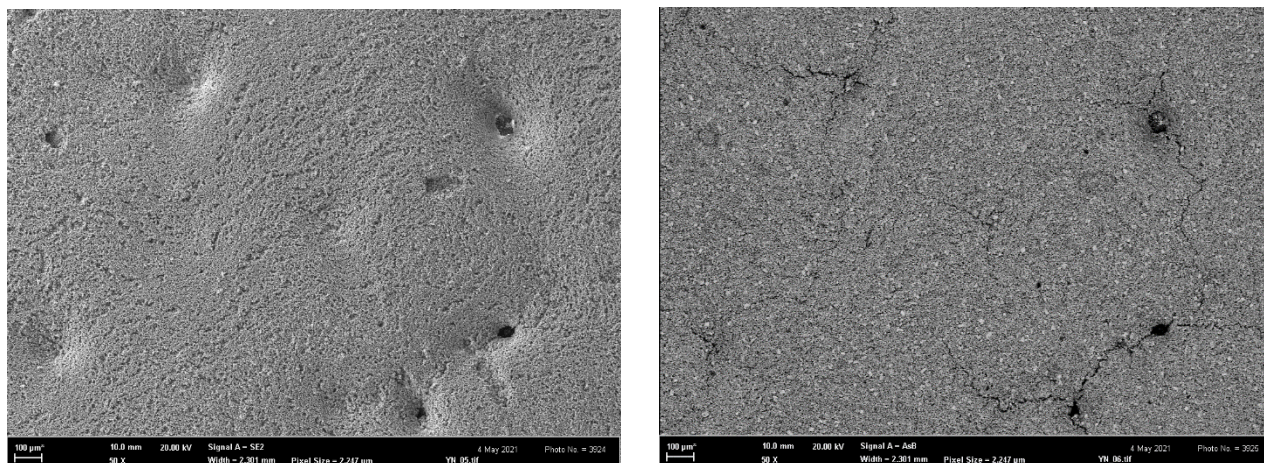
Obr. 43: SEM snímek lomové plochy vzorku a naměřené hodnoty tloušťky povlaku

### 2.3.3 POVLAK ZHOTOVEN NAMÁČENÍM VZORKU V NÁTĚRU $Y_2O_3$

Vzorek určen pro namáčení byl po očištění namáčen v disperzi nátěru  $Y_2O_3$  výrobce ZYP coatings – Type Y. Jde o vodní suspenzi 99,99% čistého yttrium oxidu určeného pro využití ve vakuu a inertních atmosférách do teploty 2000°C, dle výrobce obsahuje 0,7 % skelného uhlíku po vytvrzení. Výrobce povlakovacího nátěru upozorňuje, že není příliš vhodné zhotovovat povlak namáčením, neboť dojde ke tvorbě příliš tlusté, nerovnoměrné vrstvy povlaku, která bude obzvlášť náchylná na praskání, otěr a odlupování při sušení a vypalování. Z těchto důvodů se obecně doporučuje nanášení tenké, rovnoměrně tlusté vrstvy nátěru štětcem. Výrobce rovněž uvádí, že v případě tvorby povlaku namáčením je vhodné přistoupit k vibraci namočeným substrátem pro efektivní odloučení přebytečného nátěru z jeho povrchu. [60]

Povlak na dodaném vzorku byl zhotoven pouhým namočením a vysušením nátěru. Povlak tedy nebyl tepelně vytvrzen. Výrobce uvádí hmotnost naneseného povlaku 1,17 g. Při vizuální kontrole kvality povlaku naneseného na povrch vzorku byla ihned zjevná jeho nízká odolnost proti otěru.



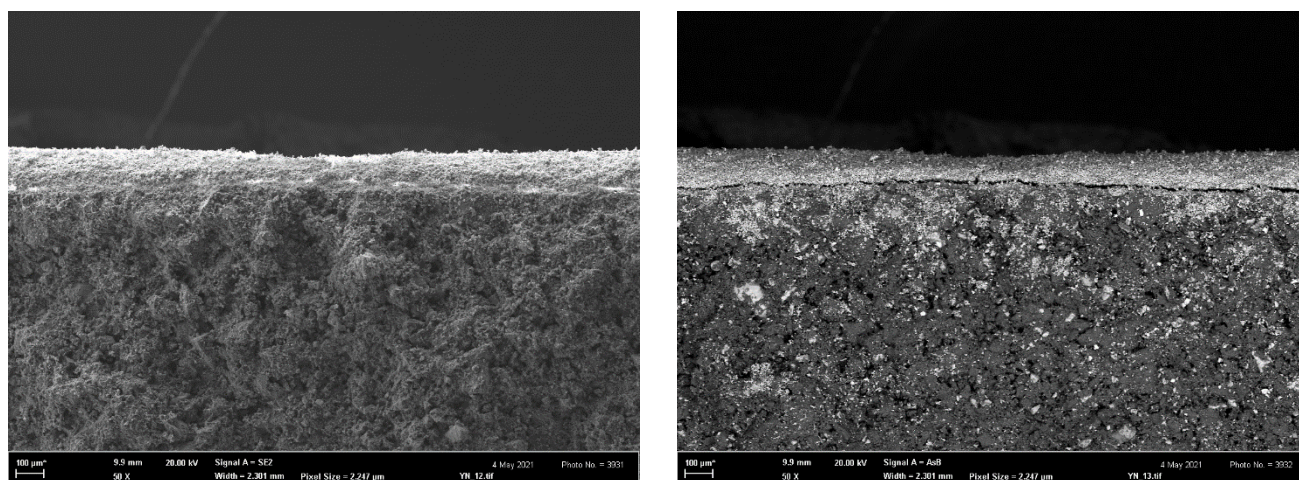


Obr. 44: SEM snímky povrchu povlaku zhotoveného namáčením do nátěru  $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

Na obr. 44 lze vidět povrch povlaku zhotoveného namáčením do nátěru  $Y_2O_3$ . Na první pohled je zjevná nesouměrnost jeho tloušťky a přítomnost pórů a prasklin v jeho povrchu. Póry vznikly pravděpodobně vlivem vzduchových bublin zavedených do nátěru při jeho míchání. Vzhledem k velké tloušťce povlaku a tudíž i hloubce póru nebylo EDS analýzou možné zjistit, zdali pór dosahuje až k základnímu materiálu vzorku. Praskliny vznikly buď při vysoušení povlaku nebo rázem při přelomení. Tab. 10 obsahuje chemické složení povrchu povlaku zjištěné SEM analýzou. Povlak je ze 100% tvořen  $Y_2O_3$ .

Obr. 44		
Prvek	hm. %	at. %
O	16,75	52,78
Y	83,25	47,22

Tab. 10: Chemické složení oblasti vyobrazené na obr. 44

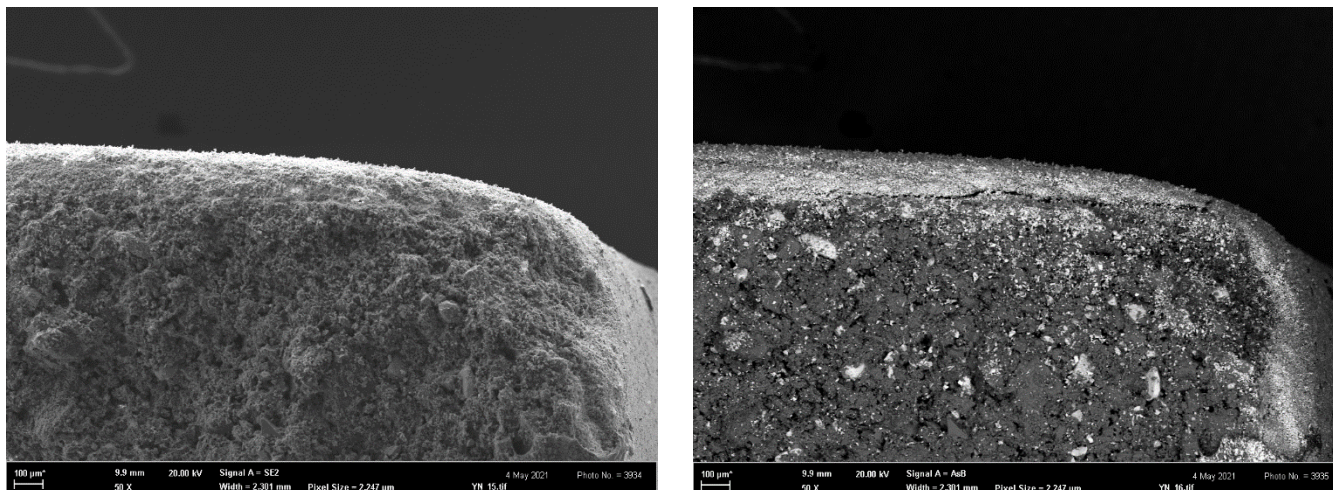


Obr. 45: SEM snímky lomové plochy vzorku s povlakem zhotoveným namáčením v nátěru  $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek



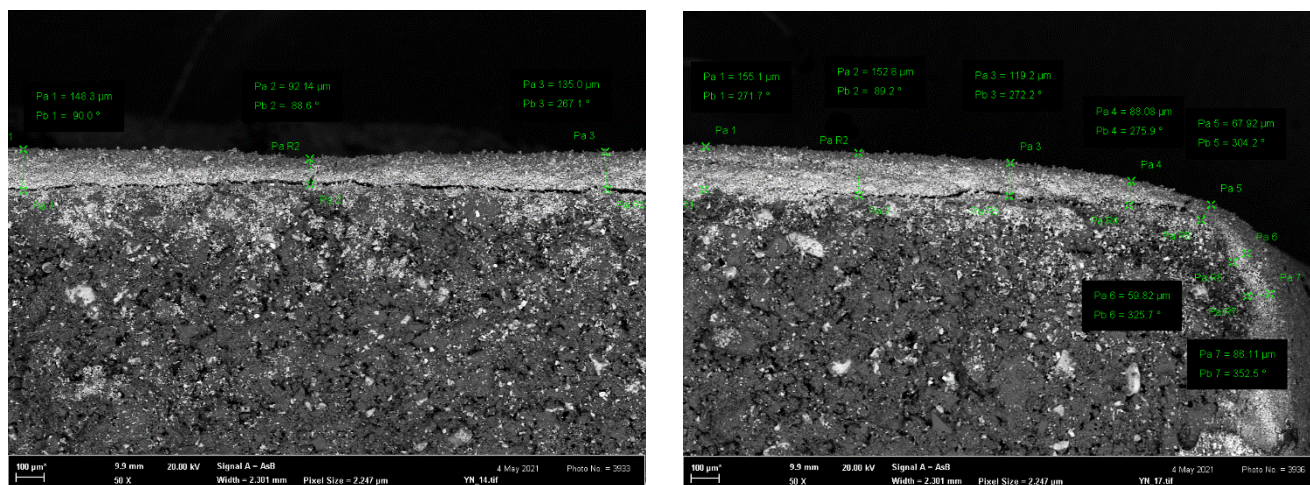
Na obr. 45 je vyobrazena lomová plocha vzorku. Lze zde opět pozorovat v bližším detailu velké rozdíly v tloušťce povlaku, což potvrzuje varování výrobce povlakovacího nátěru tvrzením v technickém listě nátěru [60], že tvorba povlaku namáčením způsobuje jeho nerovnoměrnou tloušťku. Dále lze na snímku pozorovat mezeru mezi povlakem a povrchem základního materiálu. Tato mezera - prasklina opět vznikla buď při vysoušení povlaku nebo rázem při přelomení vzorku.

Obr. 46 zachycuje skutečnost, že se u povlaku na tomto vzorku jeho ostré hrany vyznačují nízkou přilnavostí povlaku vlivem povrchového napětí, což způsobí jeho nesouměrnou tloušťku, která je přímo na ostré hraně velice nízká. To může být problematické u tvarově složitých jader.



Obr. 46: SEM snímky lomové plochy na hraně vzorku; vlevo SE snímek, vpravo SEM snímek

Na obr. 47 jsou vynesena měření tloušťky povlaku měřená v různých místech jeho lomové plochy. Jejich výpis je poté spolu s aritmetickým průměrem hodnot a směrodatnou odchylkou v tab. 14. Měření tloušťky na hraně není zahrnuto ve výpočtu aritmetického průměru a směrodatné odchylky.



Obr. 47: SEM snímky lomové plochy vzorku s naměřenými tloušťkami povlaku

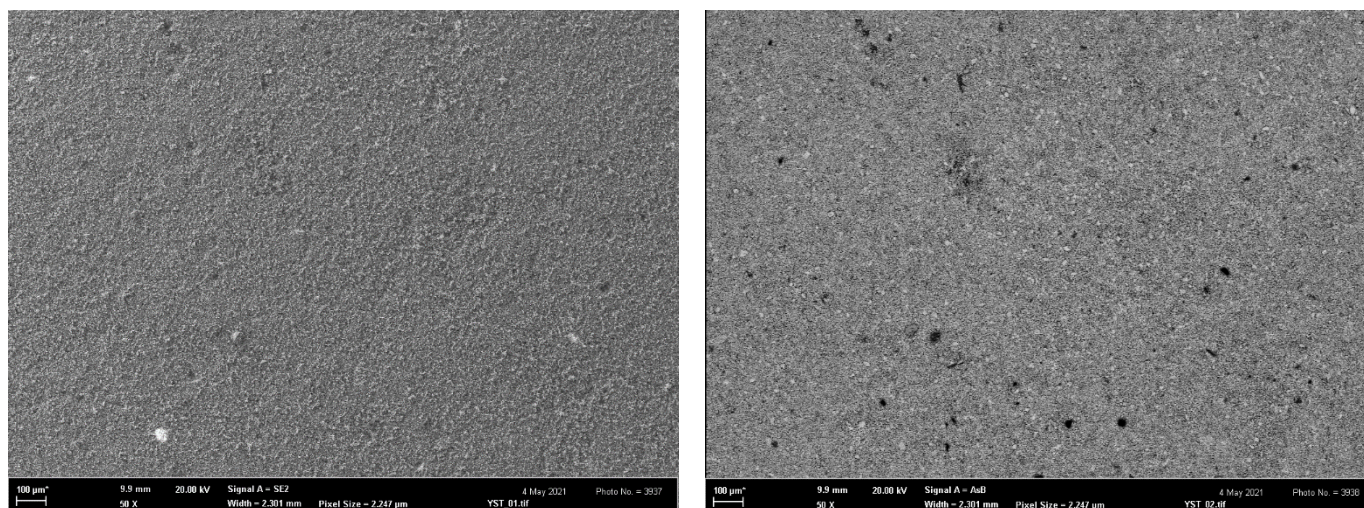


### 2.3.4 POVLAH ZHOTOVEN NASPREJOVÁNÍM AEROSOLOVÝM ROZPRAŠOVAČEM $Y_2O_3$

Poslední druh povlaku vyhotovený na dodaných vzorcích byl povlak nasprejovaný aerosolovým rozprašovačem. Oba vzorky byly po očištění sprejovány ručně jednou vrstvou sprejem ZYP coatings – Y aerosol. Výrobce aerosolového spreje uvádí, že po vyžihání může být v povlaku přítomno 1 % skelného uhlíku a 2 % křemičitanu hořečnatého jakožto pojiv povlaku.

Dodané vzorky s takto nasprejovaným povlakem se od sebe odlišují hmotností nastříkaného povlaku, přičemž budou v této práci odlišeny jako: vzorek těžší, s vrstvou o hmotnosti 0,35 g a vzorek lehčí, s vrstvou o hmotnosti 0,23 g.

#### 2.3.4.1 VZOREK S TĚŽŠÍM POVLAHEM

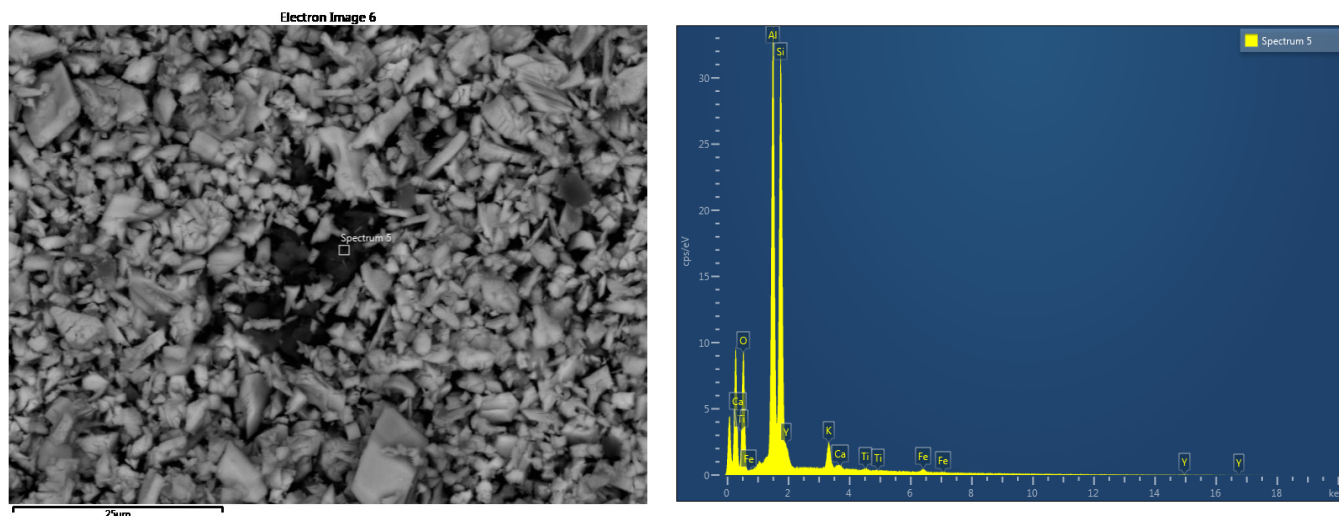


Obr. 48: SEM snímky povrchu těžšího povlaku sprejovaného aerosolem  $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

Na obr. 48 lze vidět SEM snímky povrchu povlaku vzorku s vyšší hmotností povlaku. Na povrchu lze v povlaku pozorovat póry, ty jsou poněkud menší, než byly póry u namáčeného vzorku. Jejich vznik pravděpodobně souvisí s odpařováním nosiče po nanesení vrstvy povlaku, kterým je alkohol a aceton. V tab. 11 je uvedeno chemické složení povrchu bez viditelných pórů zjištěné EDS analýzou. To je kromě zanedbatelného množství částic  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$  tvořeno  $Y_2O_3$ .

Oblast obr. 48 bez viditelných pórů		
Prvek	hm. %	at. %
O	18,46	54,82
Al	0,64	1,12
Si	0,72	1,21
Y	80,19	42,85

Tab. 11: Chemické složení oblasti povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku bez viditelných pórů

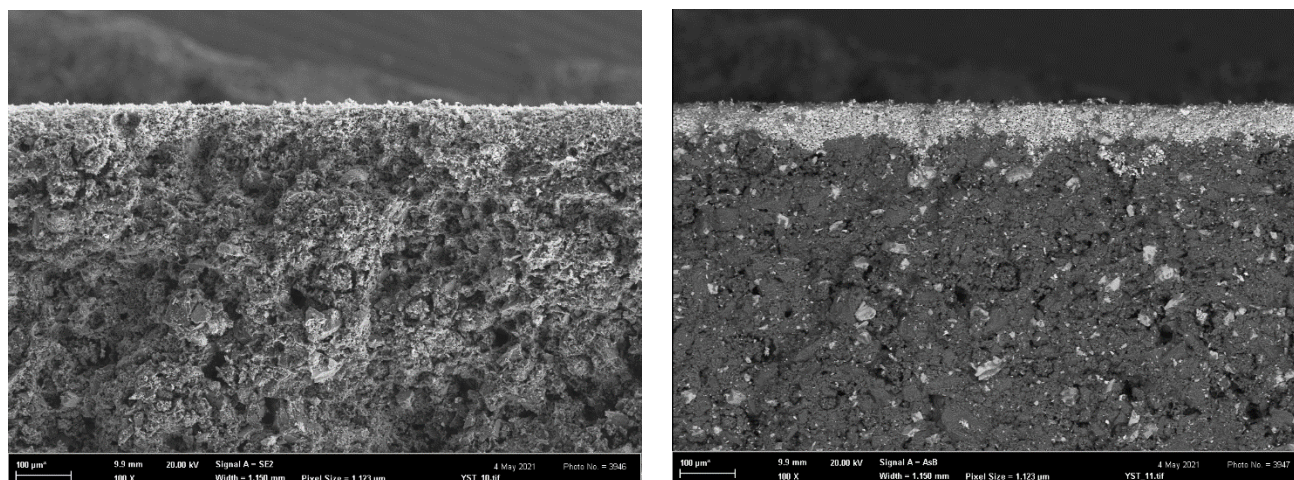


Obr. 49 SEM snímek povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku s pórem a EDS diagram oblasti v póru

Na obr. 49 je přiblížení póru v povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku. EDS analýza identifikovala, že pór dosahuje až k základnímu materiálu vzorku. To je dokázáno chemickým složením v tab. 12 odpovídajícím oxidickým keramikám obsaženým v materiálu MP04.

Spectrum 5		
Prvek	hm. %	at. %
O	Wt%	48,31
Al	33,48	21,85
Si	25,55	26,27
K	31,97	1,64

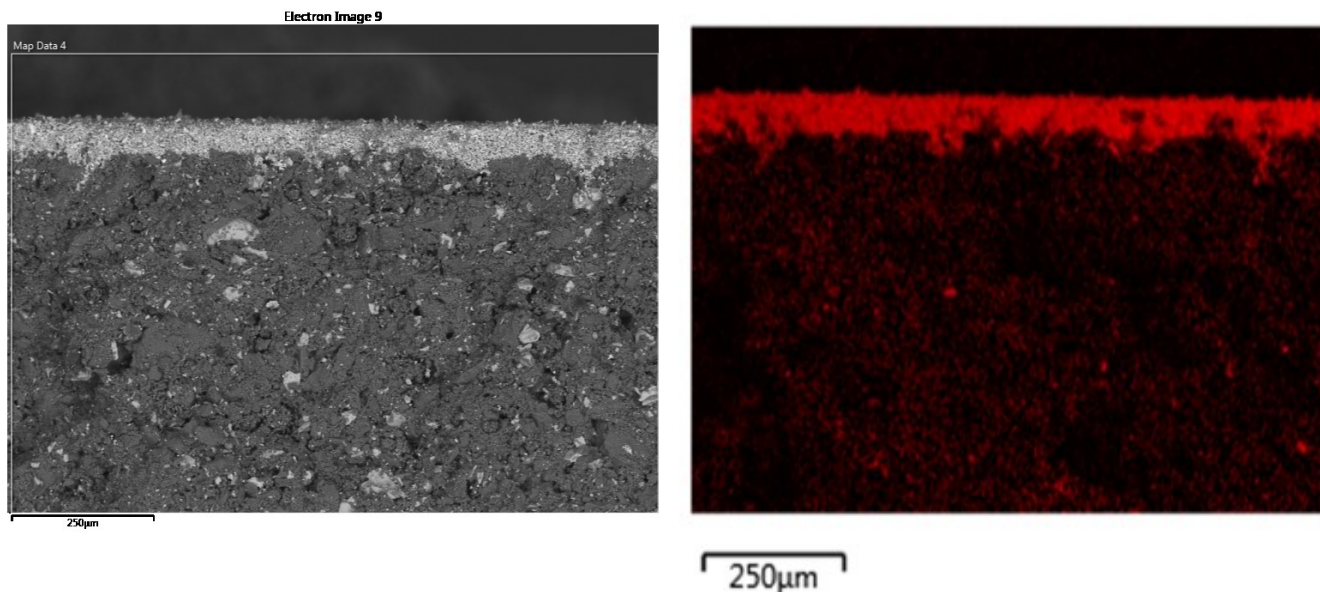
Tab. 12: Chemické složení oblasti vyobrazené na obr. 49



Obr. 50: SEM snímky lomové plochy vzorku s těžší vrstvou nasprejovaného povlaku; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

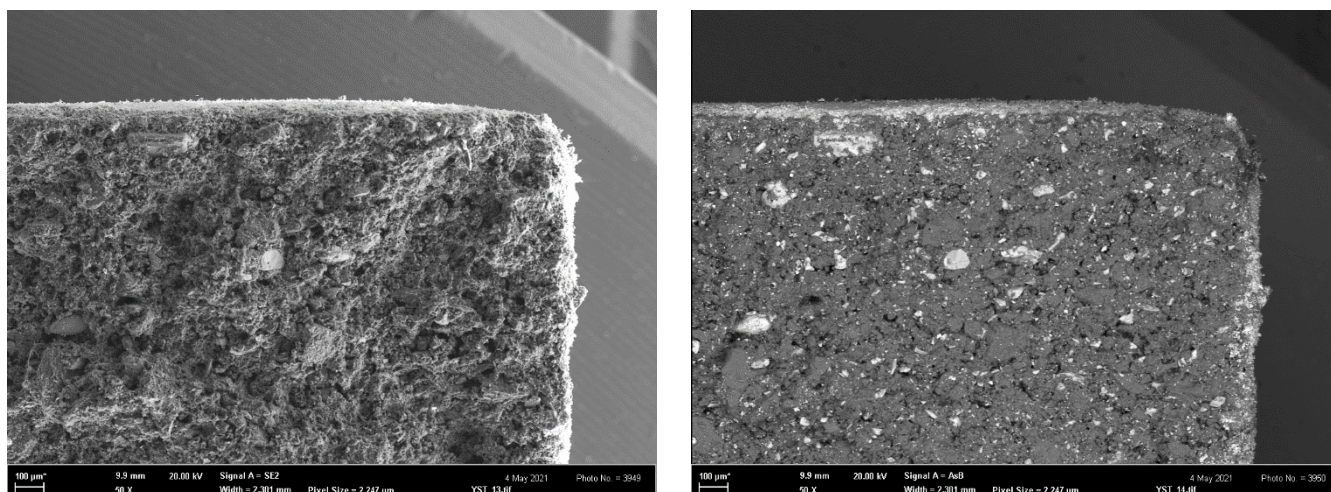


Na obr. 50 jsou vyobrazeny SEM snímky lomové plochy vzorku s těžší vrstvou nasprejovaného povlaku  $Y_2O_3$ . Z obrázku je zjevné, že nasprejovaný povlak na tomto vzorku je rovnoměrné tloušťky, zároveň povlak spolehlivě vyplňuje dutiny a nerovnoměrnosti v textuře povrchu vzorku. Na obr. 51 je srovnání SE snímku s EDS mappingem, kde je yttrium vyznačeno červenou barvou, chemické složení povlaku je 100%  $Y_2O_3$ .



Obr. 51: BSE snímek lomové plochy vzorku s těžším nasprejovaným povlakem (vlevo), EDS mapping téhož snímku (vpravo)

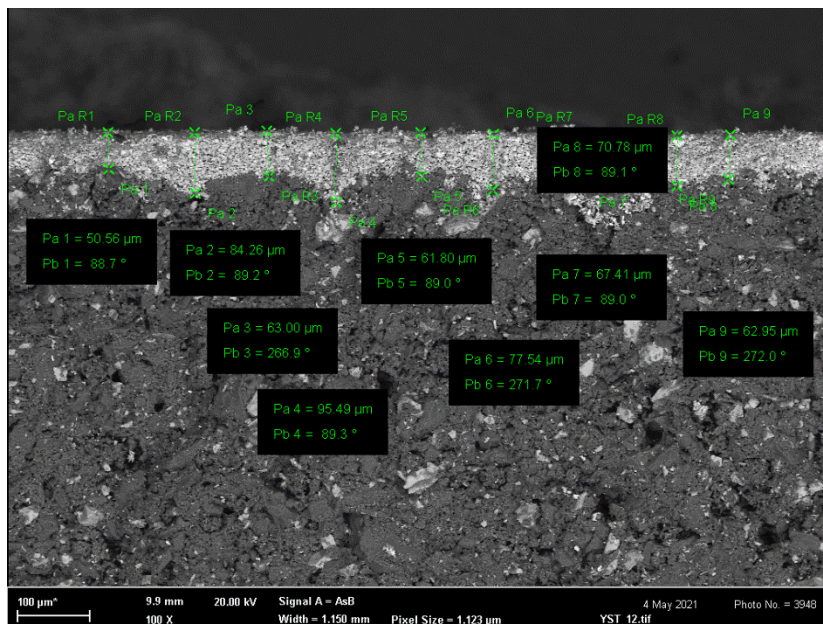
Na obr. 52 jsou vyobrazeny SEM snímky lomové plochy hrany vzorku s těžším sprejovaným povlakem. Lze zde pozorovat jistou míru nerovnoměrnosti v tloušťce povlaku na hraně vzorku oproti jeho plochám. Rozdíl v tloušťce povlaku na hraně vzorku oproti tloušťce povlaku na jeho plochách nicméně není tak kritický, jako tomu bylo u vzorku namáčeného do nátěru.



Obr. 52: SEM snímky lomové plochy hrany vzorku s těžším nasprejovaným povlakem; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

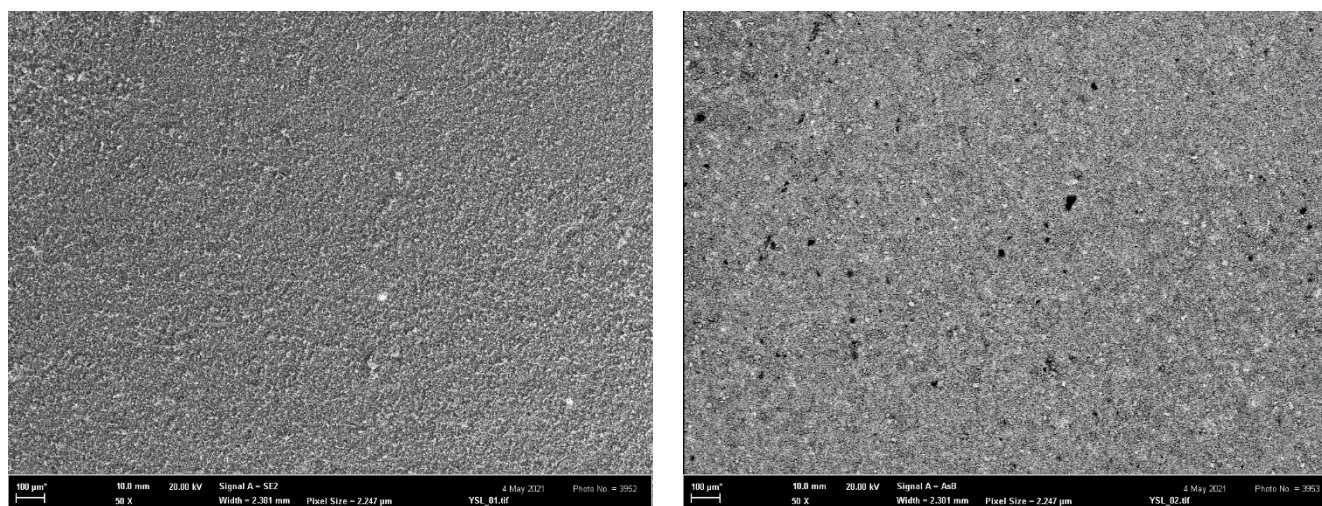


Na obr. 53 jsou vyneseny měření tloušťky povlaku. Jejich hodnoty jsou poté vyobrazeny spolu s výpočtem aritmetického průměru a směrodatné odchylky v tab. 14.



Obr. 53: SEM snímek lomové plochy vzorku s těžší vrstvou povlaku a naměřené tloušťky povlaku

#### 2.3.4.2 VZOREK S LEHČÍM POVLAKEM



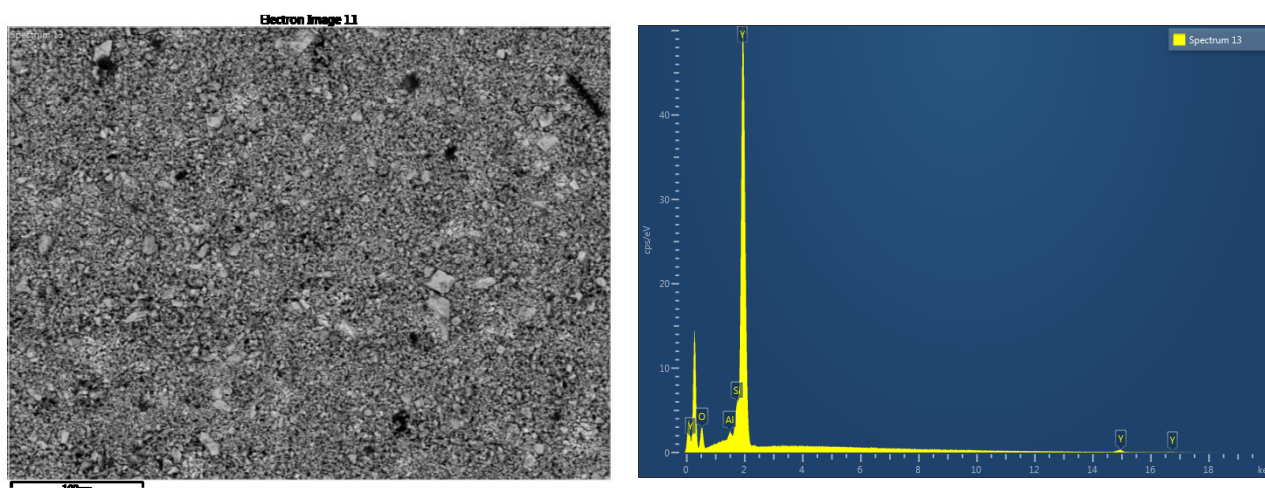
Obr. 54: SEM snímky povrchu lehčího povlaku sprejovaného aerosolem  $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

SEM snímky povrchu lehčího povlaku sprejovaného aerosolem  $Y_2O_3$ , které jsou vyobrazeny na obr. 54 se příliš neliší od SEM snímků povlaku těžšího. Taktéž jsou v povlaku místy póry, přičemž EDS analýza části povrchu bez viditelných pórů taktéž potvrzuje, že se povlak skládá z  $Y_2O_3$  a zanedbatelného množství částic  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$ . Výsledky EDS analýzy chemického složení takové oblasti je v tab. 13.

Oblast obr. 54 bez viditelných pórů		
Prvek	hm. %	at. %
O	19,38	19,38
Al	0,56	0,56
Si	1,04	1,04
Y	79,02	79,02

Obr. 54: Chemické složení oblasti povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku bez viditelných pórů

Chemické složení póru se shoduje s výsledky chemického složení póru popsaného v tab. 12 pro pór v povrchu těžšího povlaku sprejovaného vzorku. Na obr. 55 je vyobrazení plochy povrchu povlaku s póry, chemické složení zjištěné EDS analýzou (obr. 55) je popsáno v tab. 13.



Obr. 55: Obr. 49 SEM snímek povrchu povlaku lehčího sprejovaného vzorku s póry a EDS diagram dané oblasti

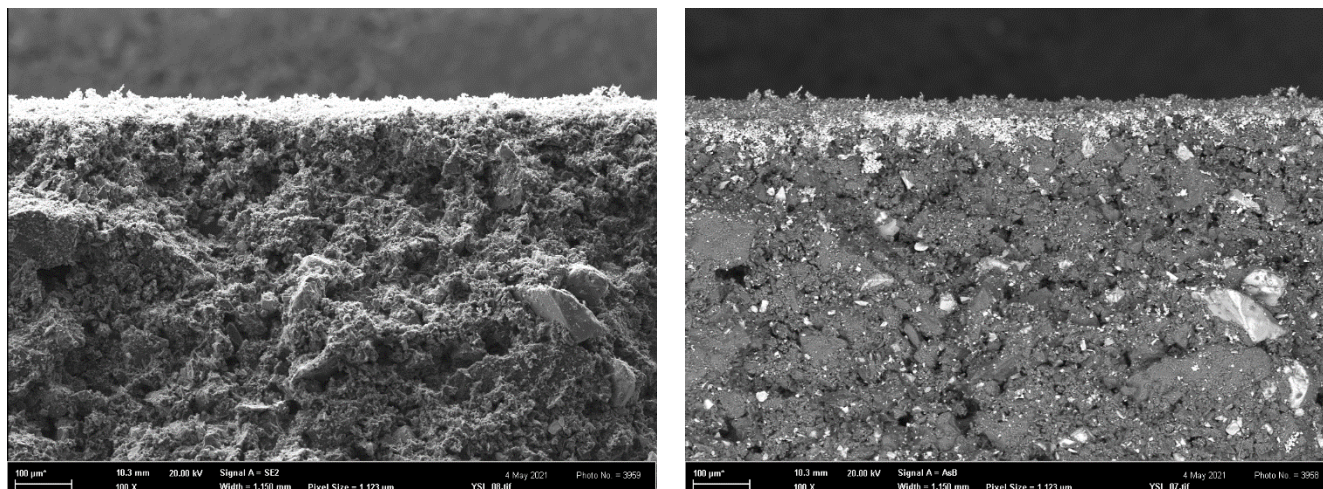
Spectrum 13		
Prvek	hm. %	at. %
O	16,07	50,29
Al	0,83	1,55
Si	1,12	2
Y	81,97	46,16

Tab. 13: Chemické složení oblasti na obr. 55

Na obr. 56 jsou EDS snímky lomové plochy vzorku s lehčím nasprejovaným povlakem. Část povlaku se na BSE snímku zobrazuje zašedle. To je způsobeno buď skelným uhlíkem, který je v povlaku přítomen do 1 %, přičemž zašedlá vrstva je poté způsobena interferencí EDS analyzátoru. Alternativně se jedná o nepřesnost zobrazení, kdy je pohled na lomovou plochu po úhlem, nikoliv kolmo. Zároveň je možné, že byla zobrazena část lomové plochy, u které došlo k nerovnému lomu povlaku a ten je tudíž zkosený. Vzhledem k tomu, že hmotnost lehčího povlaku je o zhruba 35 %

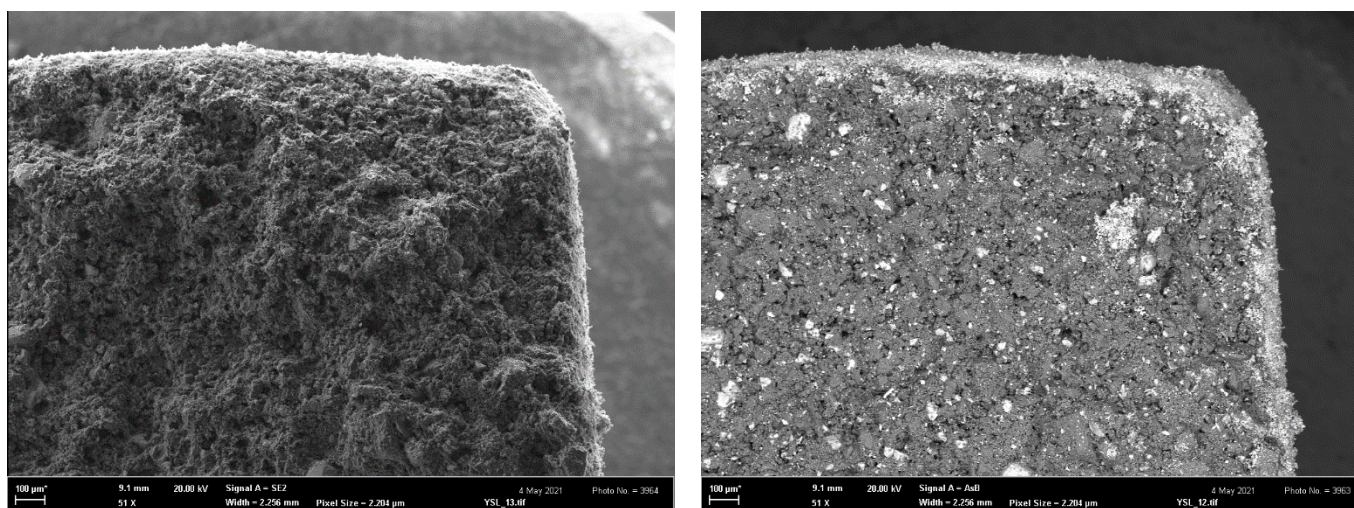


menší, než je hmotnost povlaku těžšího, lze předpokládat, že i tloušťka povlaku bude tedy o 35 % menší oproti tloušťce těžšího povlaku.



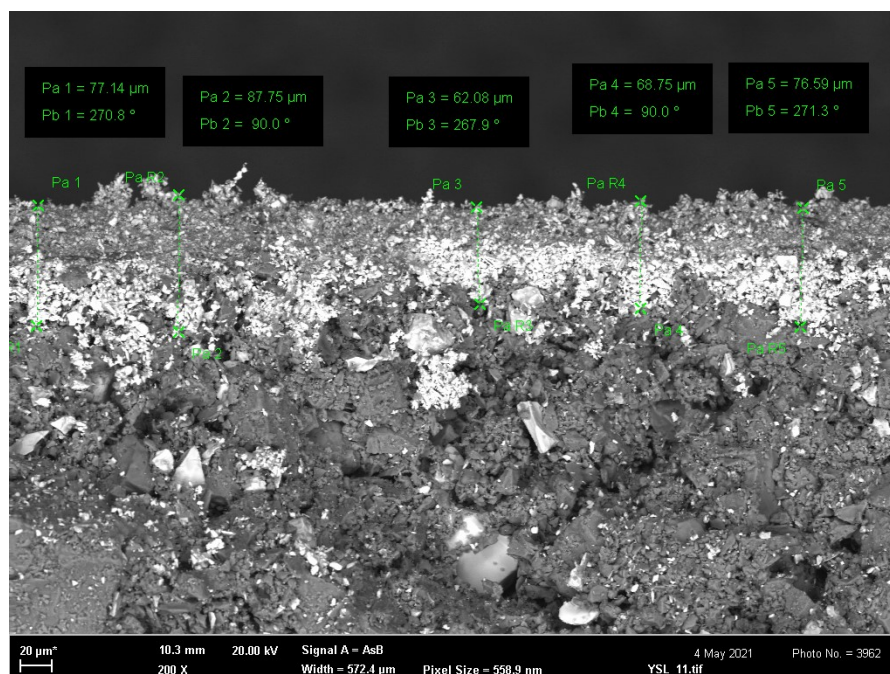
*Obr. 56: EDS snímky lomové plochy vzorku s lehčím nasprejovaným povlakem; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek*

Obdobná situace nastala i při snímkování povlaku na hraně lomové plochy vzorku s lehčím povlakem. Ta je zobrazena na obr. 57. Přestože je snímkování této hrany nedokonalé, lze pozorovat, že oproti povlaku nanášeného namáčením nabízí metoda nanášení povlaku aerosolovým rozprašovačem – sprejem poměrně kvalitnější pokrytí plochy ostré hrany vzorku.



*Obr. 57 SEM snímky lomové plochy hrany vzorku s lehčím nasprejovaným povlakem; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek*


Na obr. 58 jsou vyneseny naměřené hodnoty tlouštěk lehčího povlaku zhotoveného nasprejováním aerosolovým rozprašovačem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Obr. 58: SEM snímek lomové plochy vzorku s lehčí vrstvou povlaku a naměřené tloušťky povlaku

## 2.3.5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V tab. 14 se nachází shrnutí hodnot naměřených tloušťek povlaků pro jednotlivé vzorky, jejich aritmetické průměry a směrodatné odchylky. Zároveň je zde popsána kvalita pokrytí ostrých hran vzorku povlakem a otěruvzdornost hotového povlaku. Hodnocení jsou definována slovní formou a to jako některá z možností: vyhovující, spíše vyhovující, neutrální, spíše nevhovující, nevhovující.

	1	2	3	4	5	6	Aritmetický průměr [μm]	Směrodatná odchylka [μm]	Pokrytí hran	Otěruvzdornost
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> APS	158	161	162	163	157	163	160.1	2.4	nehovující	vyhovující
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N	143	92	135	155	153	119	132.8	21.9	nehovující	spíše nevhovující
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TS	84	63	95	78	71	67	76.3	10.8	spíše vyhovující	neutrální
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LS*	77	88	62	69	77	64	72.8	8.9	spíše vyhovující	neutrální
1-6: jednotlivá měření tloušťek vrstev [μm] APS: atmosférické plazmové stříkání N: namáčení TS: sprejování aerosolovým rozprašovačem - těžší vrstva LS: sprejování aerosolovým rozprašovačem - lehčí vrstva *měření vrstev pravděpodobně ovlivněno pohledem na lomovou plochu pod úhlem										

Tab. 14: Hodnocení testovaných povlaků

Z tab. 14 vyplývá, že pravděpodobně nejvhodnější metodou (z analyzovaných metod) nanášení povlaku oxidické keramiky na bázi Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je sprejování aerosolovým rozprašovačem. Tato metoda nabízí nejrovnoměrnější pokrytí povrchu souvislým povlakem o neutrální otěruvzdornosti a spíše vyhovující pokrytí ostrých hran. Rovnoměrnější a kvalitnější vrstvy povlaku by bylo docíleno metodou atmosférického plazmatického nástřiku, tato metoda nicméně nachází limitace při povlakování ostrých hran a aplikaci na tvarově složitá keramická jádra.

Povlak nanesený atmosférickým plazmovým nástřikem se po mnoha stránkách jeví jako nej kvalitnější forma nanášení povlaku. Jakožto metoda, která se v provozních podmínkách běžně automatizuje bude dosahovat snadno reprodukovatelných výsledků. Její výhody dále spočívají ve vynikající textuře povrchu a vynikající přilnavosti k povrchu vzorku. Na rozdíl od ostatních metod nanášení nedocházelo u povlaku zhotoveného touto metodou k otěru povlaku hmatem. Povlak nanášený metodou APS má tedy oproti ostatním metodám nanášení vyšší otěruvzdornost. Velkou nevýhodou a limitací provozního nasazení této metody povlakování je skutečnost, že prudký proud roztavených, jemných částic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se zdá být fatálním pro ostré hrany keramického vzorku a zároveň je problematické zařídit rovnoměrnou vrstvu povlaku na tvarově složitých



jádrech. Pro jednoznačné určení neoptimálnější metody povlakování a druhu povlaku bude zapotřebí provést hlubší výzkum.

Povlak nanesený namáčením vzorku v nátěru Type – Y je sice rychlou metodou povlakování tvarově složitých jader, jeho výsledkem je nicméně mnohdy příliš tlustá a nerovnoměrná vrstva, která se již po vysušení vyznačuje značnou tendencí k otěru a odloupenutí. Zvláště problematická je tato skutečnost na ostrých hranách, kdy snadno dochází k téměř úplnému obnažení hrany keramického vzorku. Vlivem celkově špatné otěruvzdornosti a přilnavosti povlaku na hranách by při využití této metody povlakování v provozních podmínkách mohly nastávat problémy při ruční manipulaci s povlakovanými jádry. Výhodnější by bylo nanášení tohoto nátěru štětcem v tenkých, rovnoměrných vrstvách, případně nasazení vibrace na namočenou součást pro odkapání nadbytečného nátěru.

Povlak zhotovený nasprejováním aerosolovým rozstřikovačem Y – Aerosol nabízí nejlepší poměr kvalit ze všech analyzovaných metod povlakování keramických vzorků. Nanosená vrstva povlaku se vyznačuje vyhovující rovnoměrností, dobrou přilnavostí k povrchu keramického vzorku na plochách a neutrální přilnavostí na ostrých hranách keramického vzorku. Otěruvzdornost nátěru je podstatně horší oproti metodě povlakování metodou APS ale ne tak nízká jako otěruvzdornost povlaku zhotoveného namáčením. Přesto by ale mohly v provozních podmínkách nastávat problémy při neopatrné manipulaci s takto povlakovanými keramickými jádry. Dalšími nevýhodami této metody je zejména vysoká pořizovací cena aerosolového spreje a dále lidský faktor, nezaručující optimální reprodukovatelnost tloušťek vrstev. K nanesení povlaku optimální tloušťky je zapotřebí přesně dodržovat pracovní postup ve smyslu dávkování nástřiku ve správných intervalech ze správné vzdálenosti. Vhodnou alternativou tohoto způsobu nanášení povlaku a zároveň kombinací s povlakováním nátěrem by mohla být metoda sprejování airbrush pistolí (fixírkou). V tomto případě by nicméně bylo zapotřebí provést další výzkum.

Povlakování chemickou syntézou a depozicí povlaku na bázi dysprosia zirkonátu se jeví jako perspektivní metoda povlakování, nicméně na dodaném vzorku pravděpodobně nastala chyba při povlakování, neboť zde nedošlo ke vzniku souvislého povlaku požadovaného chemického složení a tudíž tato metoda nemohla být zhodnocena.

Z toho důvodu je vhodné provést další iteraci experimentu, obohacenou jak o vzorek s povlakem na bázi dysprosium zirkonátu, tak o štětcem natíraný vzorek zmiňovaným nátěrem Type – Y. Zároveň bude žádoucí experiment rozšířit o analýzu možnosti nanášení vrstvy  $Y_2O_3$  prostřednictvím penetračního roztoku yttritové soli, jenž se vsakuje do povrchové oblasti substrátu z oxidické keramiky a vytváří tak žáruvzdorný inertní povlak na jeho povrchu. Možností by bylo rovněž rozvinout myšlenku o nástřiku nátěru na povrch keramických jader pomocí zmiňované airbrush pistole.

## ZÁVĚR

Reaktivita na rozhraní taveniny a formy či keramického jádra je jedním ze zásadních problémů při produkci špičkových výrobků pro letecký, energetický a lékařský průmysl metodou lití na vytavitelný model. Superslitiny, mnohdy využívané jako materiály turbínových lopatek pro proudové motory, obsahují širokou škálu prvků s vysokou afinitou ke kyslíku. Ve spojení s vysokými licími teplotami a mnohdy technologiemi lití s řízenou krystalizací odlitku dochází při kontaktu taveniny s termodynamicky nestabilní oxidickou keramikou formy či jádra k reakcím na jejich rozhraní. Tyto reakce několika vlivy způsobují nesplnění vysokých nároků na kvalitu odlitků určených pro zmiňované průmysly.

Aby se těmito reakcím dalo předejít takovým způsobem, který nenaruší výrobní technologii odlitku, je zapotřebí rozumět kinetickým pochodům odehrávajícím se na rozhraní taveniny a formy či jádra. Teoretická zběhllost v tomto směru dovolí metalurgům a technologům navrhnout takové materiály a technologické postupy, jejichž výstupem budou odlitky těch nejvyšších kvalit.

Tato práce vznikla ve spolupráci s projektem “Keramická jádra pro aplikaci v přesném lití na vytavitelný model pro odlitky v medicíně a leteckém průmyslu”, označení: FW01010151, probíhající v letech 2020-2023. [3] Cílem tohoto projektu je mimo jiné návrh a komplexní prověření technologie výroby nové generace keramických jader z termodynamicky nejstabilnějších keramik.

Prvním cílem této práce bylo vytvořit ucelený literární zdroj se základními poznatky o stávajícím stavu keramických jader pro metodu lití na vytavitelný model. Praktická část práce se zabývá analýzou interakcí mezi oxidickou keramikou a slitinou niklu obsahující hliník a uhlík. Výstupem této části je nastínění kinetických pochodů, které se zde mohou odehrávat. Další výzkum v této oblasti se bude směřovat k experimentálnímu ověřování těchto domněnek zahrnující tvorbu standardizované skořepiny vyrobené kolem vzorků keramických jader zastříknutých voskovými modely. Po praktickém využití mnoha fyzikálních modelů pro tvorbu numerických simulací termodynamických procesů odehrávajících se při odlévání takové skořepiny a otestování vzorků keramických jader na mnoho směrodatných vlastností bude zapotřebí poznatky při těchto výzkumech experimentálně ověřit odlitím této skořepiny.

Hlavní část této práce se zabývá technologickým postupem určeným k potlačení zmiňovaných reakcí na rozhraní taveniny a keramického jádra – povlakováním keramických jader tenkou vrstvou žáruvzdorného, inertního oxidu. V kapitole 2.3.5 se nachází shrnutí dosažených poznatků o třech druzích metod povlakování keramických jader rozšířené o nastínění směru další iterace tohoto experimentu. Nástavbou, která z důvodu svých rozměrů přesahuje kapacity této práce, bude experimentální pokračování analýzy jednotlivých povlakovacích metod. V rámci tohoto experimentu budou na zkušební trámečky z materiálu keramických jader naneseny vybrané povlaky. Tyto trámečky budou poté aplikovány v metodě lití na vytavitelný model dle dříve popsanych parametrů, přičemž po provedení tavby bude zapotřebí provést obdobné analýzy interakcí na rozhraní daných dvojic jako bylo provedeno v kapitole 2.2 této práce.

## POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

- [1] Gas Turbine Blade cooling. In: *Università di Pisa E-learning* [online]. Pisa [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://elearn.ing.unipi.it/pluginfile.php/157442/mod\\_resource/content/1/Gas%20Turbine%20Blade%20cooling.pdf](https://elearn.ing.unipi.it/pluginfile.php/157442/mod_resource/content/1/Gas%20Turbine%20Blade%20cooling.pdf)
- [2] LOXLEY, Ted A., Harold L. WHEATON, Kensington WEBB, John M. WEBB a Chagrin FALLS. *METHOD OF COATING PREFORMED CERAMIC CORES*. US3824113A. Zapsáno 16.8.2014.
- [3] KRUTIŠ, Vladimír, Václav KAŇA, Martin MYŠKA, Vítězslav PERNICA a Antonín ZÁDĚRA. Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledků za rok 2020: Číslo projektu: FW01010151. Brno, 2020. Projekt. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [4] HORÁČEK, Milan. *Rozměrová přesnost odlitků vyráběných metodou vytavitelného modelu*. Brno, 2004. Zkrácená verze habilitační práce. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [5] RILEY, Martin J. *Towards Inert Cores for Investment Casting*. Birmingham, 2011. Master's thesis. University of Birmingham. Vedoucí práce Stuart Blackburn.
- [6] ZEMČÍK, Ladislav. *Fyzikální metalurgie*. Brno: VUT Brno, 1990. ISBN 80-214-0248-2.
- [7] ZEMČÍK, Ladislav. *Fyzikální modely používané při popisu krystalizace kovů a jejich slitin*. Brno. Postgraduální práce. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [8] Louhování keramických jader. In: PBS [online]. 2017 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.pbs.cz/cz/sluzby/slevarenske-technologie/louhovani-keramickych-jader>
- [9] MP01. In: *LANIK* [online]. Boskovice [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.lanik.eu/en/product/mp01/>
- [10] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-46271-4.
- [11] WU, H. H., D. C. LI, Y. P. TANG, X. J. CHEN, D. Y. XU a B. SUN. Improving high temperature properties of alumina based ceramic cores containing yttria by vacuum impregnating. *Materials Science and Technology* [online]. 2013, (27), 823-828 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [doi:doi.org/10.1179/026708309X12506933873062](https://doi.org/10.1179/026708309X12506933873062)
- [12] ČSN EN 843-1. Speciální technická keramika - Mechanické vlastnosti monolitické keramiky při pokojové teplotě - Část 1: Stanovení pevnosti v ohybu. Český normalizační institut, 2007.

- [13] ASTM C1548-02. *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poissons's Ratio of Refractory Materials by Impulse Excitation of Vibration*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.
- [14] Archimédův zákon. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Archim%C3%A9d%C5%AFv\\_z%C3%A1kon](https://cs.wikipedia.org/wiki/Archim%C3%A9d%C5%AFv_z%C3%A1kon)
- [15] DE TERRIS, Thibaut, Olivier ANDREAU, Patrice PEYRE, Frédéric ADAMSKI, Imade KOUTIRI, Cyril GORNY a Corinne DUPUY. Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts. *Additive Manufacturing, Elsevier* [online]. 2019, **2019**(28), 802-213 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02292119/document#:~:text=This%20technique%20is%20based%20on,the%20volume%20of%20the%20samples%2C>
- [16] ZHANG, Hang, Zhongliang LU, Zhe JI a Dichen LI. Basis for the alkaline removal process design of the alumina-based ceramic core. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [online]. 2017, May 19, 2017, **2017**(125), 616-622 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/125/8/125\\_17057/\\_pdf/-char/en](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/125/8/125_17057/_pdf/-char/en)
- [17] DRELICH, Jaroslaw, Calvin WHITE a Ponisseril SOMASUNDARAN. Measurement of interfacial tension in Fluid-Fluid Systems. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2. vydání. Boca Raton, Florida: CRC Press Taylor & Francis, 2006, s. 3152-3165. ISBN 978-0849396151.
- [18] BIN, Zuo, Lige WANG, Gongxian YANG, Yongsheng ZHOU a Enze WANG. The Effect of Particle Size on the Properties of Alumina-Based Ceramic Core. *Applied Mechanics and Materials* [online]. Zurich, Jul 2011, **2011**(79), 177-181 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.79.177
- [19] Selecting the Correct Ceramic Core in Investment Casting Applications. In: *Morgan Advanced Materials* [online]. Windsor, 2014 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.morganadvancedmaterials.com/en-gb/news-events/pr-feature-articles-morgan-issued/selecting-the-correct-ceramic-core-in-investment-casting-applications/>
- [20] ROMASHIN, A. G. a Yu. E. Pivinskii. Properties of fused silica ceramics. *Refractories* [online]. 1968, (9), 590-595 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:10.1007/BF01283506
- [21] LÁNÍK, B. a kol. Testování keramických jader za vysokých teplot. In Sborník přednášek z 51. slévárenských dnů Blok E – Sekce technologická. Brno: Česká slévárenská společnost, 2014. s. 33-42. ISBN: 978-80-02-02570-2.
- [22] CHAO, Chin-Hsiao a Hong-Yang LU. Optimal Composition of Zircon–Fused Silica Ceramic Cores for Casting Superalloys. *Journal of the American Ceramic*

- Society* [online]. 2004, 20. Prosince 2004, **2004**(85), 773-779 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00171.x>
- [23] KAZEMI, A., M.A. FAGHIHI-SANI a H.R. ALIZADEH. Investigation on cristobalite crystallization in silica-based ceramic cores for investment casting. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Prosinec 2013, **2013**(33), 3397-3402 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221913003257>
- [24] TAO, Cheng, Han SHAOJUAN, Xu ZHUANGZHI, Li JIANHUA, Zhang LIJIAN a Han WEI. *Method for improving property of ceramic core through high-temperature inorganic coating*. CN102491785. Zapsáno 27.2.2013.
- [25] KAZEMI, A., M.A. FAGHIHI-SANI, M.J. NAYYERI, M. MOHAMMADI a M. HAJFATHALIAN. Effect of zircon content on chemical and mechanical behavior of silica-based ceramic cores. *Ceramics International* [online]. January 2014, **2014**(40), 1093-1098 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.108>
- [26] XUEKUN, Wu, Xu ZHUANGZHI, Xue JIAN, Zhang MING a Chu XIAOKUI. *Preparation method of yttria-stabilized zirconia ceramic core*. 2018. CN108178627. Zapsáno 19.6.2018.
- [27] ZHAO, Huoping, Chunsheng YE, Zitian FAN a Changming WANG. 3D printing of CaO-based ceramic core using nanozirconia suspension as a binder. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **2017**(37), 5119-5125 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:[doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.050](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.050)
- [28] FENG WANG, Rong, De Ming ZHANG, Ou Yang ZHUANG, Hai Lin XU, Wen Sheng HUANG a Da Ming XIE. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content on the Properties of Alumina-Based Ceramic Cores. *Applied Mechanics and Materials* [online]. January 2014, **2014**(488-489), 145-149 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.488-489.145>
- [29] ZHAO, Zhijia, Zhigang YANG, Zihao YU, Mengjia FAN, Jinyue BAI, Jianbo YU a Zhongming REN. Influence of yttrium oxide addition and sintering temperature on properties of alumina-based ceramic cores. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 18 November 2019n. l., **2019**(17), 685-694 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/ijac.13426>
- [30] HAN, Shaojuan, Zhuangzhi XU, Tao CHENG, Jianhua LI, Lijian ZHANG a Shoudan ZHU. *Yttria ceramic core material for casting single crystal and moulding preparation thereof*. CN101372421 (A). Uděleno 25.2.2009.
- [31] KIM, Young-Hwan, Jeong-gu YEO, Jin-Seok LEE a Sung-Churi CHOI. Influence of silicon carbide as a mineralizer on mechanical and thermal properties of silica-based ceramic cores. *Ceramics International* [online]. October 2016, **2016**(42),



- 14738-14742 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.100>
- [32] SINGH, N.-P., NEUBAUER, J. N. What Every Commercial, Aerospace, IGT Investment Caster Needs to Know about Ceramic Cores. *Incast.* 2003, vol. 26, no. 4, p.18-21. ISSN 1045-5779, [cit. 2021-04-17].
- [33] Thermosetting polymer. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermosetting\\_polymer](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermosetting_polymer)
- [34] JIA, Zhihong, ShunCheng WANG, Mingzhe MA, Liang XU, Yutao ZHAO, Dexin MA a Xiang ZHU. The Study on Properties of Soluble Alumina Based Ceramic Cores. *Applied Mechanics and Materials* [online]. Zurich, 2013, Dec 2013, **2013**(477-478), 1321-1328 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.477-478.1321
- [35] LÁNÍK, Boris. Keramická jádra v technologii lití hliníkových slitin na vytavitelný model. In: *MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM* [online]. 2001, 3.6.2015 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/keramicka-jadra-v-technologie-liti-hlinikovych-slitin-na-vytavitelny-model>
- [36] JELÍNEK, Petr, František MIKŠOVSKÝ, Jaroslav BEŇO a Eliška ADÁMKOVÁ. 2013. Vývoj technologie výroby solných jader. Slévárenství. Brno: Svaz sléváren ČR, 2013(1-2): 28-30. ISSN 0037-6825.
- [37] TOMEK, Ladislav, Boris LÁNÍK, Jiří SEDLÁČEK a Václav VINTER. 2014. Vodou vyplavitelná jádra pro lití Al slitin [CD]. 11 s. 51. Slévárenské dny: Sborník přednášek. ISBN 978-80-02-02572-6.
- [38] Z Blade Sigma Mixer – Double Arm Mixer. In: *Winkworth* [online]. Basingstoke [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.mixer.co.uk/allproducts/z-z-blade-sigma-mixer/>
- [39] BOŘIL, Petr. *VÝROBA A VLASTNOSTI LITÝCH KERAMICKÝCH JADER NA BÁZI ETYLSILIKÁTU*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
- [40] KRUTH, J. P. Material Increment Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques. *CIRP Annals* [online]. 1991, 1991, **1991**(40), 603-614 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:[doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61136-6](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61136-6)
- [41] HALLORAN, John W. Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization. *Annual Review of Materials Research* [online]. 2016, **2016**(46), 19-40 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:10.1146/annurev-matsci-070115-031841

- [42] KINC, Marek. *NUMERICKÁ SIMULACE VÝROBY KERAMICKÝCH JADER PRO METODU LITÍ NA VYTAVITELNÝ MODEL*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Ladislav Tomek.
- [43] MPI-DS-56-13-06-04: C-FRAME CERAMIC INJECTOR. In: *MPI systems* [online]. 2016 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: <https://www.mpi-systems.com/wp-content/uploads/2016/08/MPI-DS-56-13-06-04.pdf>
- [44] TRUNEC, Martin a Jaroslav CIHLÁŘ. REMOVAL OF THERMOPLASTIC BINDERS FROM CERAMIC GREEN BODIES. *Ceramics - Silikáty* [online]. 1997, **1997**(41), 67-80 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://www.irms.cas.cz/materialy/cs\\_content/1997/Trunec\\_CS\\_1997\\_0000.pdf](https://www.irms.cas.cz/materialy/cs_content/1997/Trunec_CS_1997_0000.pdf)
- [45] OVČÁČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [46] HAALAND, Rodney S. *Impregnated ceramic core and method of making*. 2004. US6720028B1. Zapsáno 13.4.2004.
- [47] LASSOW, Eliot S., Paul R. JOHNSON, Sidney R. WHITAKER a Manuel GUERRA JR. *CERAMIC SHELL MOLD FACECOAT AND CORE COATING SYSTEMS FOR INVESTMENT CASTING OF REACTIVE METALS*. 1986. US4703806A. Zapsáno 11.7.1986.
- [48] Aerosol spray. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Aerosol\\_spray](https://en.wikipedia.org/wiki/Aerosol_spray)
- [49] KLIEMANN, J.-O., H. GUTZMANN, F. GÄRTNER, H. HÜBNER, C. BORCHERS a T. KLASSEN. Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces. *Journal of Thermal Spray Technology* [online]. 2011, **2011**(20), 292-298 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s11666-010-9563-3>
- [50] Y Aerosol. ZYP coatings [online]. Oak Ridge [cit. 2021-4-26]. Dostupné z: <https://www.zypcoatings.com/product/y-aerosol/>
- [51] NASLAIN, R. a F. LANGLAIS. CVD-Processing of Ceramic-Ceramic Composite Materials. *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics* [online]. 1968, **1986**, 145-164 [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: doi:[doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7\\_12](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2233-7_12)
- [52] SAHAB, Abdul Rahim M., Nor Hayati SAAD, L. B. HUSSAIN a T. W. DUNG. THE PERFORMANCE OF PLASMA SPRAYED CERAMIC COATINGS: WITH AND WITHOUT BOND COAT. *Conference APSIM* [online]. **2005** [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/282075406\\_THE\\_PERFORMANCE\\_OF\\_PLASMA\\_SPRAYED\\_CERAMIC\\_COATINGS\\_WITH\\_AND\\_WITHOUT\\_BOND\\_COAT](https://www.researchgate.net/publication/282075406_THE_PERFORMANCE_OF_PLASMA_SPRAYED_CERAMIC_COATINGS_WITH_AND_WITHOUT_BOND_COAT)

- [53] SAHAB, Abdul Rahim M., Nor Hayati SAAD a T. W. DUNG. DEVELOPMENT OF PLASMA SPRAY CERAMIC COATING FOR INDUSTRIAL APPLICATION. *Conference MSTC* [online]. January 2004, **2004** [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/280556643\\_DEVELOPMENT\\_OF\\_PLASMA\\_SPRAY\\_CERAMIC\\_COATING\\_FOR\\_INDUSTRIAL\\_APPLICATION](https://www.researchgate.net/publication/280556643_DEVELOPMENT_OF_PLASMA_SPRAY_CERAMIC_COATING_FOR_INDUSTRIAL_APPLICATION)
- [54] Ellingham diagram. In: *Wikiwand* [online]. [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: [https://www.wikiwand.com/en/Ellingham\\_diagram](https://www.wikiwand.com/en/Ellingham_diagram)
- [55] Keramická jádra MP: Technický list. In: . Boskovice: LANIK, 2017, číslo 011.
- [56] KUDYBA, Artur, Natalia SOBCZAK, Wojciech POLKOWSKI, Grzegorz BRUZDA, Adelajda POLKOWSKA a Donatella GIURANNO. Improved methodological concepts for processing liquid Mg at high temperature. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2021, 15. ledna 2021, 2021(9-1), 183-191 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2020.06.003
- [57] SNAPE, E a P. R. BEELEY. Refractory-Melt Reactions in Vacuum Induction Melting of Nickel-Base Alloys. *Journal of the American Ceramic Society*. 1967, 50(7), 349-358. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1967.tb15130.x
- [58] Jiří SEDLÁČEK, V. Vinter, Boris LÁNÍK, Ladislav TOMEK. Kontrola a testování keramických jader. *Slévárství* 5 – 6/2017. 156 – 159 s.
- [59] Consumable Supply Specification – Refractory Core Materials and Preformed Ceramic Cores. Issue 9 / November 2011. CSS 21. Rolls Royce Plc.
- [60] Yttrium oxide Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Product selection guide: ZYP coatings. 8.2. 2005. Dostupné také z: <https://www.zypcoatings.com>

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Značka	Jednotka	Popis
$\sigma$	[MPa]	Pevnost v ohybu
$E$	[MPa]	Youngův modul pružnosti
$k$	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Tepelná vodivost
$\alpha$	[K <sup>-1</sup> ]	Součinitel délkové teplotní roztažnosti
$\Delta H$	[mm]	Creepová deformace
$\rho$	[kg·m <sup>-3</sup> ]	Hustota
$L$	[%]	Lineární smrštění
$\nu_o$	[hm.%·h <sup>-1</sup> ]	Rychlost odstraňování jader
$D_f$	[m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Tepelná difuzivita
$c_p$	[J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Měrná tepelná kapacita
$g$	[m·s <sup>-2</sup> ]	Tíhové zrychlení
$\gamma$	[N·m <sup>-1</sup> ]	Povrchové napětí
$G$	[J]	Gibbsova volná energie
$H$	[J]	Entalpie
$S$	[J·K <sup>-1</sup> ]	Entropie
$R_m$	[J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Univerzální plynová konstanta

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Komplex chladicích kanálků znázorněný v průřezu turbínové lopatky .....	11
Obr. 2: Znázornění úhlu smáčení v modelu seskupení taveniny na povrchu cizí částice .....	18
Obr. 3: Různá keramická jádra .....	20
Obr. 4: Geometrie ohybových testů keramických materiálů a jejich ohybové momenty .....	21
Obr. 5: Schéma zařízení pro testování creepové deformace za vysokých teplot .....	22
Obr. 6: Měření hmotností v tekutině a na vzduchu .....	23
Obr. 7: Metoda ležící kapky .....	25
Obr. 9: Závislost porezity na pevnosti v ohybu .....	27
Obr. 8: Závislost porezity na modulu pružnosti .....	27
Obr. 10: bubnové mísiče Winkworth .....	32
Obr. 11: Schéma SLS 3D tisku .....	34
Obr. 12: Schéma horizontálního šnekového lisu .....	36
Obr. 13: Schéma vstřikovacího lisu MPI SA56-50-27 .....	36
Obr. 14: Příklad vytvrzovacího cyklu .....	38
Obr. 15: Etapy slinovacího procesu .....	39
Obr. 16: Oxid yttrity v aerosolovém rozprašovači .....	44
Obr. 17: Schéma metody povlakováním plazmatickým nástřikem .....	45
Obr. 18: Ellinghamův diagram .....	47
Obr. 19: Experimentální zařízení pro studium vysokoteplotních procesů a schéma jeho pohyblivých prvků .....	50
Obr. 20: Průběh běžné metody ležící kapky s kontaktním ohřevem .....	50
Obr. 21: Průběh metody ležící kapky s kapilárním čištěním .....	51
Obr. 22: Materiály experimentu měření kontaktních úhlů metodou ležící kapky .....	51
Obr. 23: Snímky z průběhu experimentu .....	52
Obr. 24: Uspořádání materiálů po experimentu .....	52
Obr. 25: Graf vyobrazující závislost levého a pravého kontaktního úhlu $\theta$ [°] na čase $t$ [min] pro teplotu 1500°C dvojice Ni-5Al-0,1C/MP04 .....	53
Obr. 26: Výbrus kapky Ni-5Al-0,1C – zvětšení 25x .....	55
Obr. 27: Detailní pohled na místo kontaktu kapky Ni-5Al-0,1C s oxidickou keramikou MP04 v nenaleptaném stavu – zvětšení 400x .....	55
Obr. 28: Detailní pohled na místo kontaktu kapky Ni-5Al-0,1C s oxidickou keramikou MP04 – zvětšení 10000x .....	56



Obr. 30: SEM snímky výbrusu kapky Ni-5Al-0,1C .....	56
Obr. 31: BSE snímek detailu oblasti kontaktu dvojice a SEM analyzované oblasti zapékací hmoty .....	57
Obr. 32: BSE snímky detailu oblasti kontaktu dvojice a SEM analyzované vyznačené oblasti.....	58
Obr. 33: Testovací trámečky pro keramická jádra rozměrů 5x15x100 mm .....	59
Obr. 34: Schéma přelomení vzorků .....	59
Obr. 36: Bodová analýza chemického složení povrchu povlaku na bázi dysprosium zirkonátu ..	60
Obr. 35: SEM snímky povrchu povlaku na bázi dysprosium zirkonátu .....	60
Obr. 37: Částice dysprosium zirkonátu na ploše vzorku a EDS analýza chemického složení vyznačené oblasti.....	62
Obr. 38: Ojedinelé částice dysprosium zirkonátu na ploše vzorku.....	62
Obr. 39: Lomová plocha vzorku s povlakem na bázi dysprozia zirkonátu a EDS analýza chemického složení vyznačené oblasti.....	63
Obr. 40: SEM snímky povrchu povlaku oxidu yttritého – APS; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	64
Obr. 41: BSE snímek lomové plochy $Y_2O_3$ – APS vzorku (vlevo), EDS mapping lomové plochy $Y_2O_3$ – APS vzorku (vpravo) .....	65
Obr. 42: SEM snímky utaveného rohu vzorku; vlevo BSE, vpravo SE .....	65
Obr. 43: SEM snímek lomové plochy vzorku a naměřené hodnoty tloušťky povlaku.....	66
Obr. 44: SEM snímky povrchu povlaku zhotoveného namáčením do nátěru $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	67
Obr. 45: SEM snímky lomové plochy vzorku s povlakem zhotoveným namáčením v nátěru $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	67
Obr. 46: SEM snímky lomové plochy na hraně vzorku; vlevo SE snímek, vpravo SEM snímek....	68
Obr. 47: SEM snímky lomové plochy vzorku s naměřenými tloušťkami povlaku.....	68
Obr. 48: SEM snímky povrchu těžšího povlaku sprejovaného aerosolem $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	69
Obr. 49 SEM snímek povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku s pórem a EDS diagram oblasti v póru .....	70
Obr. 50: SEM snímky lomové plochy vzorku s těžší vrstvou nasprejovaného povlaku; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek.....	70
Obr. 51: BSE snímek lomové plochy vzorku s těžším nasprejovaným povlakem (vlevo), EDS mapping téhož snímku (vpravo) .....	71
Obr. 52: SEM snímky lomové plochy hrany vzorku s těžším nasprejovaným povlakem; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek.....	71

Obr. 53: SEM snímek lomové plochy vzorku s těžší vrstvou povlaku a naměřené tloušťky povlaku .....	72
Obr. 54: SEM snímky povrchu lehčího povlaku sprejovaného aerosolem $Y_2O_3$ ; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	72
Obr. 54: Chemické složení oblasti povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku bez viditelných pórů .....	73
Obr. 55: Obr. 49 SEM snímek povrchu povlaku lehčího sprejovaného vzorku s póry a EDS diagram dané oblasti .....	73
Obr. 56: EDS snímky lomové plochy vzorku s lehčím nasprejovaným povlakem; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	74
Obr. 57 SEM snímky lomové plochy hrany vzorku s lehčím nasprejovaným povlakem; vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek .....	74
Obr. 58: SEM snímek lomové plochy vzorku s lehčí vrstvou povlaku a naměřené tloušťky povlaku .....	75

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Tabulkové srovnání redukce průměrné tloušťky $\alpha$ vrstvy u různých druhů povlaků s povlakem č. 1 [39] .....	42
Tab. 2: Technická data materiálu MP04 [55] .....	49
Tab. 3: Finální výsledky měření kontaktních úhlů vybraných dvojic ve srovnání s dvojicemi slitin obdobného chemického složení a korundového substrátu [52, 57] .....	53
Tab. 4: Chemická složení vyznačených oblastí na obr. 31 .....	57
Tab. 5: Chemická složení oblastí vyznačených na obr. 32 .....	58
Tab. 6: Chemická složení vyznačených oblastí na obr. 36 .....	61
Tab. 7: Chemická složení vyznačené oblasti na obr. 37 .....	61
Tab. 8: Chemické složení vyznačené oblasti na obr. 39 .....	63
Tab. 9: Chemické složení oblasti vyobrazené na obr. 40 .....	64
Tab. 10: Chemické složení oblasti vyobrazené na obr. 44 .....	67
Tab. 11: Chemické složení oblasti povrchu povlaku těžšího sprejovaného vzorku bez viditelných pórů .....	69
Tab. 12: Chemické složení oblasti vyobrazené na obr. 49 .....	70
Tab. 13: Chemické složení oblasti na obr. 55 .....	73
Tab. 14: Hodnocení testovaných povlaků .....	76